

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et biotechnologique

Production économique d'un solvant vert à partir de dioxyde de carbone (CO₂)

Mémoire de maîtrise
Spécialité : génie chimique

Nicolas Béland

Jury : Jean-Michel Lavoie (directeur)
Esteban Chornet
Jocelyn Veilleux

Remerciements

Je tiens à remercier les gens ci-dessous pour leur apport technique et les pistes de solutions proposées pour surmonter les embûches de tout genre :

- Jean-Michel Lavoie, directeur de thèse
- Romain Beauchet, post-doc
- Esteban Chornet, partenaire industriel
- Henri Gauvin, technicien
- Valérie Larouche, technicienne
- Luc Gilbert, technicien
- Raynald Labrecque, Laboratoire des Technologies de l'Énergie

Merci à :



Enerkem

Pour la vision industrielle amené au projet et pour le soutien financier au projet.

Et finalement merci à :



UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Pour le support de son personnel et la qualité de l'enseignement.

Résumé

Depuis que l'industrie chimique vise à rejeter de moins en moins de gaz à effet de serre, cette dernière cherche à revaloriser les différents gaz à effet de serre tel que le dioxyde de carbone. Une des techniques est de combiner le dioxyde de carbone avec de l'ammoniac pour synthétiser l'urée qui pourrait par la suite être utilisé soit directement ou soit comme intermédiaire, pour la synthèse catalytique du diméthyle carbonate (DMC). Le DMC est à la base de plusieurs applications industrielles telles que la synthèse des polymères (les polycarbonates), les réactions de trans-estérification menant à d'autres carbonates comme le diphenylcarbonate et comme agent de méthylation ou d'alkylation. Plusieurs articles provenant de la littérature scientifique rapportent que le DMC peut être utilisé comme additif oxygéné dans les carburants tels l'essence [1]. Le but de ce projet est de déterminer la viabilité industrielle de la production de DMC par la méthylation de l'urée en premier lieu en méthyle carbamate puis en DMC. La première étape de ce projet reposera donc dans un premier temps sur la confirmation des résultats rapportés au sein de la littérature ouverte pour par la suite faire une étude de l'impact des différents types de catalyseurs et des conditions expérimentales sur le rendement de la réaction. Une fois que le montage batch sera optimisé, ce dernier sera modifié pour opérer en continu. Cette modification a pour but d'augmenter le rendement et la sélectivité pour éventuellement de l'adapter industriellement. Selon la littérature, les rendements anticipés pour la réaction batch sont d'environ 30 % [2] et pour un système en continu de plus de 50 %.

Mots clés :

Diméthyle Carbonate, méthyle carbamate, dioxyde de carbone, méthanol, distillation réactive atmosphérique, acide sulfurique.

Table des matières

Remerciements	I
Résumé	II
Table des matières	III
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux	VIII
Liste des acronymes et définitions.....	IX
1 Introduction	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.1.1 Conversion du CO ₂ par voie électrochimique	5
1.1.2 Conversion du CO ₂ par voie biologique.....	5
1.1.3 Conversion du CO ₂ par voie thermochimique.....	6
1.1.4 Conversion du CO ₂ par voie purement chimique.....	6
1.2 Problématique.....	9
1.3 Définition du projet de recherche	9
1.4 Objectifs du projet de recherche.....	10
1.4.1 Objectifs spécifiques pour la recherche d'un catalyseur applicable à un réacteur en continu	10
1.4.2 Objectifs spécifiques pour la production de DMC dans le réacteur en continu	10
1.4.3 Objectifs spécifiques de l'analyse économique du procédé	11
1.5 Contributions originales	11
1.6 Plan du document	11
2 État de l'art	12
2.1 Production du diméthyle carbonate par réaction batch	14
2.1.1 Réaction de synthèse à partir d'urée et de méthanol	15
2.1.2 Réaction de synthèse à partir de méthyl carbamate et de méthanol	18
2.2 Production du diméthyle carbonate par réaction continue	21
2.3 Production du diméthyle carbonate par conversion directe du dioxyde de carbone et du méthanol	25
3 Méthodologie expérimentale	26
3.1 Réacteur batch et semi-batch.....	26

3.2	Réacteur de distillation réactive catalytique à pression atmosphérique	27
3.3	Techniques de régénération du catalyseur	29
1.1.1	Régénération thermique par décomposition du sel fondu	30
3.3.1	Régénération thermique selon le brevet déposé par Hansen et <i>coll.</i> [24].....	31
3.3.2	Électrolyse membranaire cationique	31
3.4	Appareils analytiques utilisés	33
4	Résultats et discussions	36
4.1	Étude de la production de méthyle carbamate à partir d'urée et de méthanol en réacteur batch.....	36
4.2	Étude de l'activité catalytique de différents catalyseurs en réaction semi-batch pour la conversion du méthyle carbamate et du méthanol en diméthyle carbonate et en ammoniac	38
4.3	Étude paramétrique du réacteur de production de DMC en continu	46
4.4	Étude paramétrique de régénération du catalyseur.....	56
4.5	Autres tests effectués hors des études paramétriques.....	67
1.1.2	Réacteur batch	67
5	Mise à l'échelle industrielle des opérations unitaires proposées et OPEX.....	70
5.1	Procédé industriel selon les tests effectués.....	70
1.1.1	Dépenses d'exploitation du procédé.....	72
5.2	Procédé industriel futur	75
6	Conclusion.....	76
7	Perspectives	78
8	Références	79
ANNEXE A : COURBES DE CALIBRATION.....		82
A.1	Diméthyle carbonate.....	82
A.2	Méthyle carbamate.....	83
A.3	Méthanol.....	84
ANNEXE B :		85
CHROMATOGRAMME CLASSIQUE		85
ANNEXE C :		86
RAPPORT TITRATEUR AUTOMATIQUE		86

Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma de captation précombustion [3]	2
Figure 1.2: Schéma captation post combustion [3]	3
Figure 1.3: Schéma captation Oxyfuel [3].....	4
Figure 1.4 : Conversion possible du CO ₂ par voie purement chimique selon Sakakura et <i>coll.</i> [9].....	8
Figure 2.1: Mécanisme réactionnel proposé de la synthèse du DMC à partir du méthyle carbamate.....	14
Figure 2.2: Schéma du réacteur batch utilisé par Lin et <i>coll.</i> [16] équipé avec une colonne à reflux; 1 : Autoclave; 2 : bouteille d'azote pressurisée; 3 : Valve de chargement d'azote; 4 : Valve; 5 : Condenseur; 6 : Régulateur de pression; 7 : Agitateur; 8 : Thermocouple; 9 : Valve d'échantillonnage; 10 : Contrôleur de température et de vitesse d'agitation; 11 : Unité d'absorption d'ammoniac; 12 : Unité d'adsorption de CO ₂ ; 13 : Débitmètre massique; P : Jauge de pression.....	15
Figure 2.3: Montage de distillation réactive développé par Wang et <i>coll.</i> [15] 1 : Réservoir de méthanol; 2 : Réservoir de la solution d'urée; 3,4 : Pompes volumétriques; 5 : Rebouilleur; 6 : Section de stripping; 7 : Section réactive; 8 : Section rectificatrice; 9 : Condenseur; 10,11 : valves; 12 : réservoir des produits de têtes; 13 : Évent.	22
Figure 2.4: Rendement selon la pression de différents catalyseurs retrouvés dans [13]	23
Figure 2.5: Rendement selon la température de différents catalyseurs retrouvés dans [13]	24
Figure 3.1: Schéma réacteur batch et semi-batch	26
Figure 3.2: Schématisation du principe du réacteur de production en continu de production de DMC	28
Figure 3.3: Schéma du réacteur de production de DMC en continu	29
Figure 3.4: Instabilité de la molécule de bisulfate d'ammonium	30
Figure 3.5: Cuve d'électrolyse utilisée dans le présent projet	32
Figure 4.1: Étude paramétrique de la production de méthyle carbamate par rapport au temps de réaction et à la température; urée : 0,2 mole, méthanol : 4 moles, pression : 435 psi, débit de purge à l'azote : 375 ml/min	36

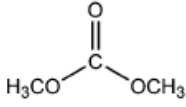
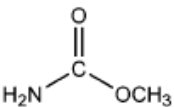
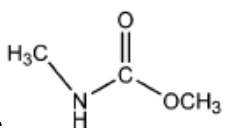
Figure 4.2: Rendement et sélectivité selon le temps de réaction avec ZnCl_2 ; méthyle carbamate : 0,1 mole, méthanol : 2 moles, ZnCl_2 15 mmoles, température 180 °C, pression : 435 psi, débit de purge à l'azote : 375 ml/min.....	39
Figure 4.3: Rendement et sélectivité selon le temps de réaction avec GaCl_3 ; méthyle carbamate : 0,1 mole, méthanol : 2 moles, GaCl_3 15 mmoles, température 180 °C, pression : 435 psi, débit de purge à l'azote : 375 ml/min.....	41
Figure 4.4: Rendement et sélectivité selon le temps de réaction avec ZnI_2 ; méthyle carbamate : 0,1 mole, méthanol : 2 moles, ZnI_2 15 mmoles, température 180 °C, pression : 435 psi, débit de purge à l'azote : 375 ml/min.....	42
Figure 4.5: Rendement et sélectivité selon le temps de réaction avec H_2SO_4 ; méthyle carbamate : 0,1 mole, méthanol : 2 moles, H_2SO_4 15 mmoles, température 180 °C, pression : 435 psi, débit de purge à l'azote : 375 ml/min.....	45
Figure 4.6: Rendement de la réaction selon le volume d'acide sulfurique avec un bas débit de méthanol : 0,4 ml/min, méthyle carbamate : 0,1 mole, température 100°C, pression atmosphérique, temps de réaction 85 minutes.....	48
Figure 4.7: Taux de production par volume de catalyseur par heure, débit de méthanol : 0,4 ml/min, méthyle carbamate : 0,1 mole, température 100°C, pression atmosphérique, temps de réaction 85 minutes	49
Figure 4.8: Rendement de la réaction selon le volume d'acide sulfurique avec un haut débit de méthanol : 3 ml/min, méthyle carbamate : 0,018 mole, température 100°C, pression atmosphérique, temps de réaction 60 minutes.....	51
Figure 4.9: Comparaison des rendements entre le haut débit et le bas débit en terme de ratio molaire H_2SO_4 / méthyle carbamate par rapport au rendement atteint.....	52
Figure 4.10: Comparaison des rendements atteints selon la température selon différents auteurs [13].....	54
Figure 4.11: Comparaison des rendements atteints selon la pression selon différents auteurs [13].....	54
Figure 4.12: Schéma d'électrolyse de bisulfate d'ammonium en milieu aqueux.....	58
Figure 4.13: Schéma d'électrolyse de bisulfate d'ammonium en milieu organique	59
Figure 4.14: Schéma d'électrolyse membranaire de bisulfate d'ammonium en milieu aqueux.....	60

Figure 4.15: Coûts de régénération de l'acide sulfurique selon la concentration initiale de la solution de bisulfate d'ammonium	61
Figure 4.16: Schéma d'électrolyse membranaire de bisulfate d'ammonium en milieu organique	63
Figure 4.17: Schéma d'électrolyse membranaire anionique et cationique en milieu semi-aqueux et semi-organique.....	65
Figure 4.18: Variation du rendement selon le débit de purge d'azote; méthyle carbamate : 0,1 mole, méthanol : 2 moles, ZnCl_2 ; 15 mmoles, température : 180 °C, pression 435 psi.....	68
Figure 5.1: Procédé industriel proposé : production du méthyle carbamate à partir de l'urée, production du DMC par distillation réactive atmosphérique à basse température, régénération du bisulfate d'ammonium en acide sulfurique	70

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Réactivité des catalyseurs à base de zinc selon leur surface spécifique [20]	19
Tableau 2.2 : Conditions expérimentales optimales avec le catalyseur ZnCl_2 [2].....	19
Tableau 3.1 : Caractéristiques du GC-FID utilisé pour les analyses de produits organiques...	33
Tableau 3.2 : Caractéristiques de la méthode d'analyse utilisée sur le GC-FID.....	33
Tableau 3.3: Programme de chauffage de la colonne du GC-FID	34
Tableau 3.4: Caractéristiques du titrateur automatique utilisé pour les analyses d'électrolyse membranaire	35
Tableau 4.1 : Comparaison du rendement de la réaction selon le type d'halogène utilisé.....	43
Tableau 4.2 : Comparaison du rendement avec et sans polymérisation suite à l'injection des réactifs dans le réacteur	47
Tableau 4.3 : Comparaison de la résistance de l'électrolyte selon les différentes configurations	57
Tableau 4.4 : Comparaison des résultats obtenus par Zhao et <i>coll.</i> selon les tests effectués dans le présent projet de recherche [2]	68
Tableau 5.1: Prix des produits et des réactifs utilisés dans le calcul du cout d'opération	73
Tableau 5.2 : Cout de production du diméthyle carbonate selon les hypothèses proposées	74

Liste des acronymes et définitions

DMC :	Diméthyle carbonate	
MC :	Méthyle carbamate	
N-MMC :	N-méthylméthyle carbamate	
MeOH :	Méthanol	
GES :	Gaz à effets de serre	
OPEX :	Dépenses d'exploitation	
RWGS :	Reverse water gas shift	
Rendement :	$\frac{\text{Nombre de mole du produit d'intérêt (DMC)}}{\text{Nombre de mole initial du réactif limitant (MC)}} \times 100\%$	
Sélectivité :	$\frac{\text{Nombre de mole du produit d'intérêt (DMC)}}{\text{Nombre de mole du réactif limitant après la réaction (MC)}} \times 100\%$	

1 Introduction

1.1 Mise en contexte

Depuis quelques années, une conscientisation mondiale a amené plusieurs chercheurs à se pencher sur les différentes façons de valoriser les gaz à effet de serre (GES) rejetés dans l'atmosphère. Différentes avenues permettent de réduire cette production de GES telles la réduction à la source, la captation et la transformation.

La réduction à la source semble la plus simple des solutions, mais elle demande une augmentation de l'efficacité de chacune des sources émettrices de GES. Dans le cas des centrales électriques alimentées par des combustibles fossiles, l'instrumentation et l'opération en régime permanent permettent un contrôle précis des rejets des GES, une chose impossible à faire dans le milieu des transports. D'autres scientifiques cherchent à optimiser les pots catalytiques des automobiles pour convertir au maximum les gaz postcombustion en GES moins dommageables pour l'environnement. L'ensemble de ces domaines de recherche vise donc à réduire à la source la production de GES, lorsqu'une unité est soit trop coûteuse à moderniser ou au sommet de son efficacité selon les technologies présentes, la réduction passe par la captation.

Cette captation se retrouve dans l'industrie énergétique majoritairement sous trois formes : la captation précombustion, la captation postcombustion et la captation *oxyfuel*. La première de ces méthodes de captation est utilisée majoritairement avec du charbon et demande plusieurs opérations menant ultimement à la captation du dioxyde de carbone (voir figure 1.1).

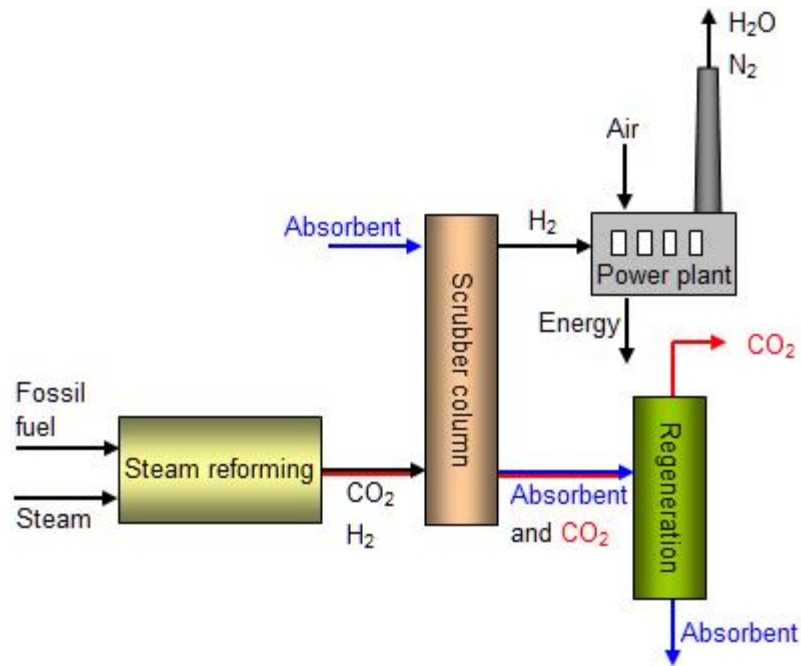


Figure 1.1 : Schéma de captation précombustion [3]

Cette technologie transforme donc la source de carbone et de vapeur en dioxyde de carbone et en hydrogène via la combinaison des procédés de gazéification et du « water-gas shift » tel que décrit dans l'équation 1 :



Le combustible principal de la centrale électrique est essentiellement le H_2 , une colonne garnie capture le dioxyde de carbone à l'aide d'un solvant, généralement à base d'amine, produisant ainsi un écoulement d'hydrogène pur envoyé à la centrale. Le solvant est ensuite régénéré dans une colonne de distillation pour être réutilisé dans la colonne d'absorption. Cette technologie permet donc de trapper le CO_2 tout en produisant de la vapeur d'eau issue de la combustion de l'hydrogène qui pourra être recyclée en partie pour produire la vapeur demandée pour le reformage à la vapeur. Le CO_2 capturé est ensuite séquestré géologiquement permettant d'émettre virtuellement aucun GES et donc d'utiliser proprement une source de carburant polluant [4]. Cette technologie semble bien intéressante, mais il est pratiquement impossible de convertir une ancienne centrale au charbon en une centrale équipée de captation précombustion. La captation postcombustion vient donc combler cette lacune en proposant une technologie applicable à des centrales actuelles. La figure 1.2 présente le fonctionnement de cette technologie :

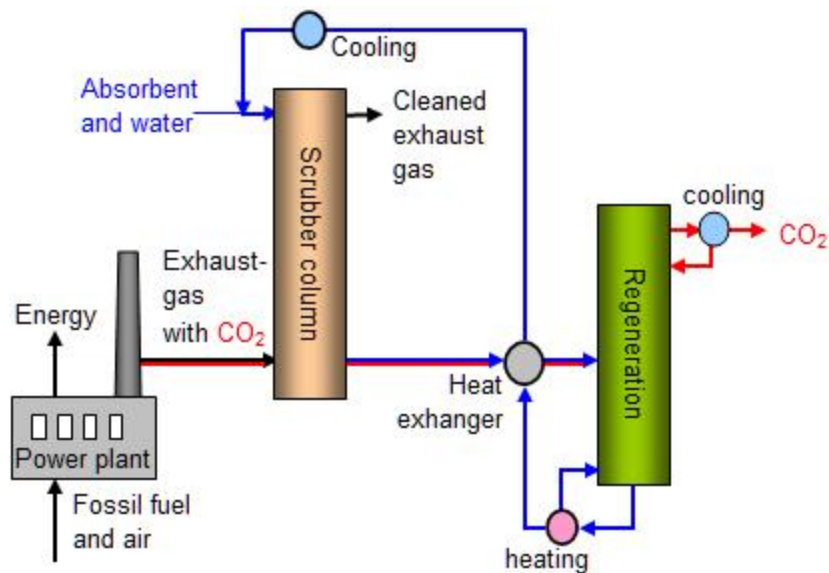


Figure 1.2: Schéma captation post combustion [3]

Tel que dans le cas de la captation précombustion, cette technologie utilise des amines dans une colonne garnie afin d'absorber le dioxyde de carbone. La régénération de la solution enrichie de dioxyde de carbone est effectuée également dans une colonne de distillation. Tel que mentionné précédemment, cette technologie permet d'être annexée à une centrale électrique existante permettant la diminution de la production des GES même pour les centrales utilisant une ancienne technologie impossible à optimiser sans des investissements majeurs. Ces technologies demandent une grande quantité d'énergie puisqu'elles doivent capturer le dioxyde de carbone dans un écoulement avec une faible concentration, soit en dessous de 20 %.

La captation oxyfuel quant à elle alimente un écoulement concentré en oxygène (à près de 80%) dans le bruleur pour ainsi obtenir un écoulement de dioxyde de carbone concentré qui peut être séparé par des méthodes cryogéniques tel que le procédé Rectisol®. La figure 1.3 présente sommairement le fonctionnement de cette technologie.

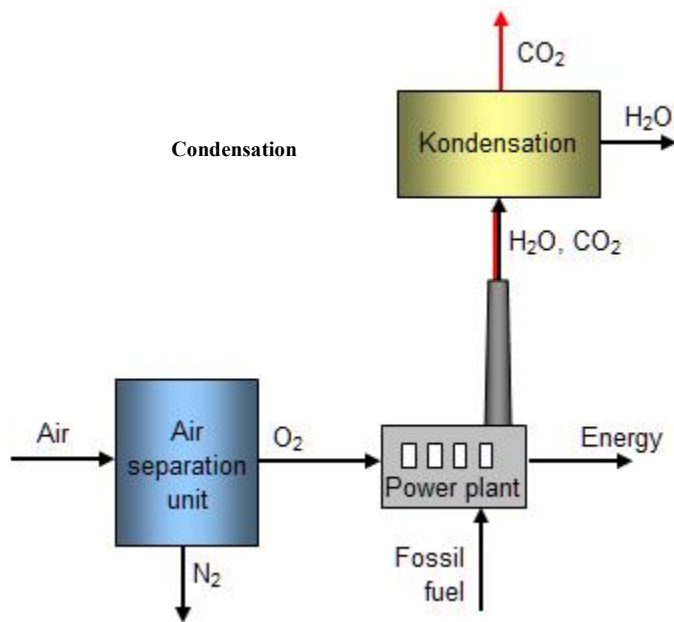


Figure 1.3: Schéma captation Oxyfuel [3]

Tel que le procédé de captation précombustion, cette technologie est difficilement applicable à une centrale thermique existante comme elle demande des modifications majeurs des installations.

Ces trois procédés permettent donc de récupérer le dioxyde de carbone d'un écoulement plus ou moins concentré, pour ensuite produire un écoulement avoisinant 100% de composition en CO_2 . La prochaine étape, d'une complexité souvent considérable, consiste à utiliser le CO_2 à d'autres applications, que ce soit de le séquestrer dans des formations géologiques imperméables ou de le valoriser par transformation chimique.

La conversion du CO_2 peut être électrochimique, biologique, thermochimique, ou purement chimique. Dans tous les cas, cette conversion est énergivore dû à la grande stabilité du CO_2 et demande donc de grandes quantités d'énergie provenant de l'électricité, du soleil, de chaleur résiduelle ou d'énergie chimique. Différents groupes de recherche se penchent sur des techniques pour déstabiliser à moindre coût le CO_2 et donc de le transformer en un produit valorisable malgré l'aspect thermodynamique très défavorable entourant un tel concept. Les sous-sections 1.1.1 à 1.1.4 résument les différentes techniques de conversion du CO_2 .

1.1.1 Conversion du CO₂ par voie électrochimique

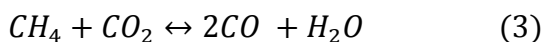
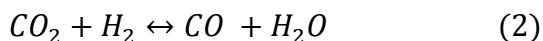
La conversion électrochimique permet la transformation du CO₂ en milieu aqueux ou organique en utilisant des catalyseurs permettant l'augmentation de l'efficacité faradique. Le milieu aqueux permet de solubiliser moins de CO₂ que le milieu organique, mais permet généralement d'avoir une solution avec moins de résistance électrique. Typiquement le milieu aqueux permet la production d'acide formique, de monoxyde de carbone et d'hydrogène alors que le milieu organique permet la production d'acétylène et plusieurs autres molécules organiques à deux carbones [5]. Cette technique de conversion du CO₂ demande encore beaucoup de travaux de recherche pour déterminer s'il sera possible d'obtenir un procédé viable industriellement.

1.1.2 Conversion du CO₂ par voie biologique

La conversion du CO₂ effectuée par photosynthèse est la technique de conversion du CO₂ permettant aux plantes de synthétiser du glucose, utilisé comme source d'énergie à partir de CO₂, d'eau et de lumière provenant du soleil. Dans cette réaction, la chlorophylle agit comme catalyseur permettant de compléter la réaction. Différents scientifiques travaillent à développer des bactéries photosynthétiques modifiées génétiquement permettant de produire de l'hydrogène, de l'éthanol ou même d'autres types de produits organiques. Il a été rapporté qu'il était possible de convertir du CO₂ en éthanol avec un taux de production de 0,18 µg / L h en utilisant des souches modifiées de *S. elongatus* [6]. La résistance des bactéries aux produits organiques limite la concentration maximale du produit d'intérêt avant d'effectuer la séparation du produit organique du mélange aqueux. Cela demande donc une dépense énergétique non négligeable et limite la viabilité économique de ce procédé. C'est dans cette optique de réduire l'énergie demandée pour la séparation que la production d'isobutyraldehyde a été étudiée. Ce produit a un point d'ébullition bas (63°C) et une pression vapeur haute (66 mm Hg) [6] permettant une séparation énergétiquement intéressante. À l'aide d'une cyanobactérie *S. elongatus* modifiée génétiquement, il est possible d'obtenir une production d'isobutyraldehyde à 6230 µg / L h, ce qui est supérieur à la production de biodiésel de source algale, réputée comme la source la plus productive par photosynthèse [6].

1.1.3 Conversion du CO₂ par voie thermochimique

La conversion thermochimique du CO₂ est une approche qui a été étudiée depuis plusieurs décennies et qui est utilisée dans l'industrie pétrolière et des biocarburants. La conversion thermochimique englobe entre autre le «Reverse Water Gas Shift», le reformage à sec et la réaction inverse de Boudouard inverse, illustrés par les équations 2, 3 et 4:

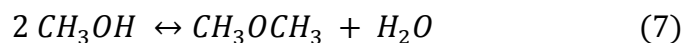
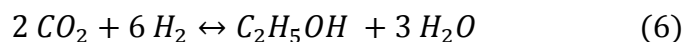
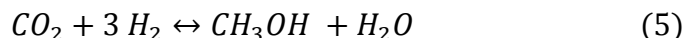


Le RWGS (équation 2) permet de convertir le CO₂ en monoxyde de carbone en le faisant réagir à plus de 400 °C avec l'hydrogène [5]. Cette transformation est intéressante lorsque dans un procédé utilisant du gaz de synthèse, le ratio CO/H₂ doit être modifié. Dans la même ligne d'idée, le reformage à sec (équation 3) utilise du méthane, composé nettement moins dispendieux que l'hydrogène, pour convertir le CO₂ en monoxyde de carbone. Du point de vue cout des matières premières, le reformage à sec est nettement plus avantageux de RWGS, mais demande une température de 700°C dû à la nature endothermique de la réaction [5]. Finalement, la réaction de Boudouard inverse (équation 3) transforme du CO₂ et du carbone élémentaire en monoxyde de carbone et demande une température minimale de réaction de 800 °C [7]. Il est donc possible avec ces techniques de conversion thermochimique de transformer le CO₂ en carburants liquides tels qu'il en sera discuté dans la section 1.1.4.

1.1.4 Conversion du CO₂ par voie purement chimique

La conversion purement chimique du CO₂ vise à sa valorisation en carburants alternatifs ou en produits chimiques de commodité. Le méthanol est un solvant organique utilisé comme produit chimique de commodité permettant la fabrication de peinture, de résines, d'adhésifs, de liquides antigel et de plastique [7]. Il peut également être utilisé comme carburant dans les moteurs à combustion internes puisqu'il possède un indice d'octane d'environ 100, mais il est à moitié moins dense énergétiquement que l'essence conventionnel. L'éthanol est préféré comme additif ou comme carburant comme il ne représente pas de danger aussi sévère pour la santé et qu'il possède une densité énergétique supérieure au méthanol. Le diméthyle éther (DME) est un produit pouvant être utilisé dans les moteurs diesel comme il possède un indice de cétane entre 55-60 (diesel conventionnel : 40-55). Il est également utilisé comme

combustible domestique remplaçant le propane liquide [8]. La synthèse du méthanol, de l'éthanol et du diméthyle éther est décrite selon les équations 5, 6 et 7.



La synthèse du méthanol (équation 5) se produit à l'aide d'un catalyseur d'oxyde de zinc et de cuivre sur un support d'alumine à 260°C et permet une sélectivité avoisinant 100% [7]. La synthèse de l'éthanol (équation 6) utilise un catalyseur semblable à celui utilisé dans la synthèse du méthanol, mais en y ajoutant un catalyseur plus spécifique permettant la formation de lien C-C. Il est donc possible à l'aide d'un catalyseur à base de carbonate de potassium, de cuivre, de fer et d'oxyde de zinc d'atteindre une sélectivité de 20 % en éthanol à 300°C [5]. La synthèse du diméthyle éther (équation 7) s'effectue sur un catalyseur acide tel qu'une zéolite [3, 5].

La figure 1.4 montre l'ensemble des réactions pouvant être utilisées pour transformer le CO₂ en produits valorisables. Les molécules chimiques pourvues de «\$» signifient que des procédés industriels ont été développés tel qu'est le cas pour la production de méthanol, d'éthylène carbonate et d'urée.

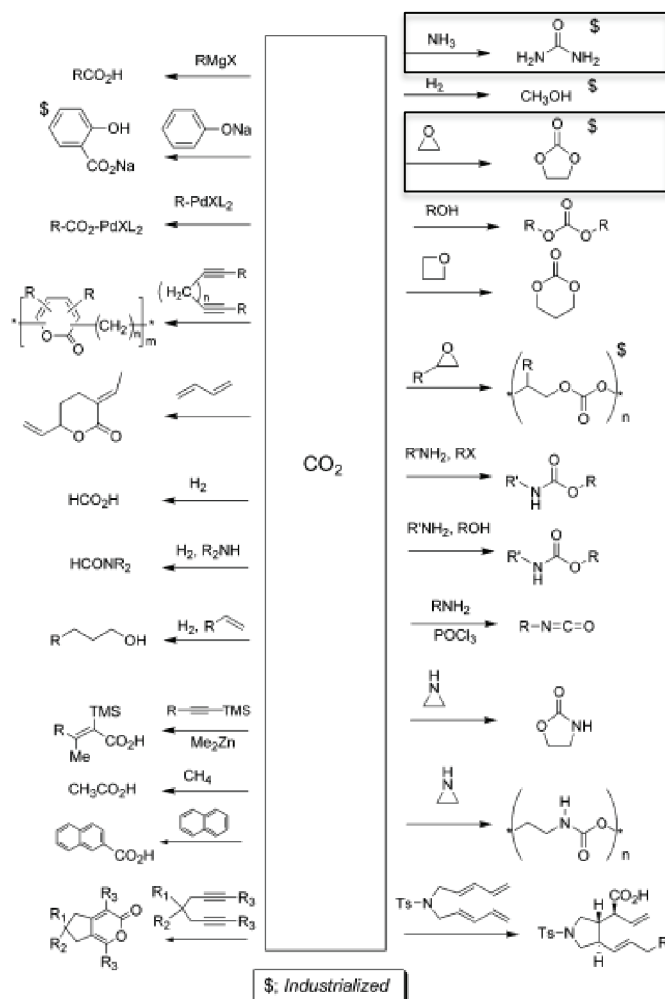


Figure 1.4 : Conversion possible du CO₂ par voie purement chimique selon Sakakura et coll. [9]

L'approche envisagée dans le cadre de ce projet repose sur une transformation chimique du CO₂ pour en faire un solvant vert, le diméthyle carbonate, pouvant être utilisé dans différentes sphères de l'industrie chimique et énergétique. Il est possible d'effectuer cette synthèse à partir de deux produits dérivés du CO₂ et illustrée dans la figure 1.4, soit carbonate d'éthylène et l'urée.

Le carbonate d'éthylène possède un prix de vente sur le marché nettement plus cher que celui de l'urée et il est synthétisé à partir d'oxyde d'éthylène provenant de sources pétrolières. Ce projet de maîtrise explorera la voie par l'urée alors qu'Enerkem étudie la possibilité de produire du bio-éthylène à partir de déchets urbains. L'urée sera utilisée comme matière première agissant comme transporteur du CO₂ vers un solvant vert. Selon le catalyseur utilisé, il est possible de passer directement de l'urée au diméthyle carbonate ou de passer par

un intermédiaire réactionnel stable, le méthyle carbamate. Les différents travaux effectués dans ce domaine seront expliqués dans la section 2.

1.2 Problématique

Les travaux effectués dans le domaine se basent sur différents catalyseurs combinés à des opérations unitaires permettant d'extraire en continu le diméthyle carbonate produit pour éviter les sous-réactions. Ces opérations unitaires permettent de débalancer l'équilibre réactionnel et d'augmenter le rendement et la sélectivité de la réaction. Ces différentes réactions sont faites dans des colonnes de distillation réactive sous haute pression rendant le contrôle opérationnel plutôt ardu et requérant un investissement initial important pour la construction de l'unité de production. Les catalyseurs utilisés par Wang et *coll.* ne sont pas retrouvés chez des fournisseurs de catalyseurs industriels et demandent donc un investissement supplémentaire pour construire l'unité de production de catalyseur [10, 11, 12, 13]. Ces deux facteurs combinés augmentent le coût de production et rendent moins intéressant de développer industriellement ce procédé. Le DMC ultra pur se vend actuellement à environ 1100 \$/tonne [14] alors que le coût d'acquisition des matières premières représente un investissement d'environ 450\$/tonne de DMC, excluant l'achat du catalyseur, le cas échéant, sa régénération et les coûts énergétiques qui y sont rattachés. Il est donc pertinent de se demander s'il est possible de développer un procédé industriellement viable permettant la production de DMC en continu avec des rendements de plus de 50% en reposant sur une combinaison catalyseurs/opérations unitaires plus simples.

1.3 Définition du projet de recherche

Le premier jalon de ce projet consiste à construire un réacteur à l'échelle laboratoire et à tenter par la suite de reproduire les meilleurs résultats rapportés dans la littérature avec le catalyseur identifié comme étant le plus performant. Une fois ce jalon atteint, une étude catalytique sera entreprise avec différents catalyseurs ayant des caractéristiques chimiques et catalytiques comparables, tout en étant plus simples et moins coûteux. Suivant ce deuxième jalon, le catalyseur possédant la meilleure activité sera utilisé dans un réacteur en continu afin de favoriser une mise à l'échelle pilote industrielle par la suite. Le choix du réacteur se fera selon le besoin de séparation des produits et dans le but de limiter les sous-réactions. Afin de rendre l'ensemble du procédé viable à une échelle de production, dans un cas spécifique où le

catalyseur se désactiverait, un montage de régénération du catalyseur sera construit afin de boucler l'ensemble des opérations unitaires permettant la viabilité du procédé dans son ensemble. Finalement, une étude des coûts de production (OPEX) sera également faite pour déterminer la viabilité de la production du DMC selon le procédé proposé visant le marché des polymères et le marché des bio-carburants.

1.4 Objectifs du projet de recherche

Les objectifs du projet de maîtrise ont été établis à partir de références récentes [2, 10, 15] ayant permis une sous-division en trois catégories : la recherche d'un catalyseur applicable à un réacteur en continu, la production de DMC dans le réacteur en continu et l'analyse économique du procédé.

1.4.1 Objectifs spécifiques pour la recherche d'un catalyseur applicable à un réacteur en continu

- Construire un réacteur batch selon les spécifications retrouvées dans la littérature
- Reproduire les résultats optimaux retrouvés dans la littérature
- Effectuer les tests préliminaires déterminant les paramètres à inclure dans l'étude paramétrique
- Effectuer l'étude paramétrique menant au choix du catalyseur utilisé dans le réacteur en continu

1.4.2 Objectifs spécifiques pour la production de DMC dans le réacteur en continu

- Concevoir et construire le réacteur
- Effectuer les tests préliminaires permettant de tester la fonctionnalité du réacteur
- Effectuer les tests préliminaires déterminant les paramètres à inclure dans l'étude paramétrique
- Effectuer l'étude paramétrique
- Optimiser les conditions opératoires permettant de dépasser le rendement minimal présenté dans la problématique
- Régénérer le catalyseur dans le cas d'une désactivation

1.4.3 Objectifs spécifiques de l'analyse économique du procédé

- Déterminer le cout des matières premières et des couts énergétiques selon les tendances du marché
- Produire un schéma des opérations unitaires du procédé industriel proposé
- Déterminer le cout d'opération (OPEX) de chacune des sections selon les tests faits en laboratoire

1.5 Contributions originales

Voici les contributions originales présentées dans ce document :

- Un procédé industriel de production de DMC complet et présentant un OPEX qui pourrait le rendre commercialement intéressant;
- L'utilisation d'un catalyseur homogène à la fois disponible et abordable;
- Production de DMC à une température et pression nettement plus basses que les conditions retrouvées dans la littérature (répercussions directes sur l'OPEX);
- Régénération du catalyseur avec des couts énergétiques favorables qui permettent la valorisation d'un sous-produit

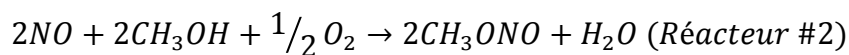
1.6 Plan du document

Le présent document se centre en premier lieu sur l'état de l'art permettant de situer le projet et de montrer les différentes technologies et catalyseurs testés pour la production de DMC à partir de l'urée, du méthyle carbamate ou directement du dioxyde de carbone et du méthanol. La section suivante montre les différents types de réacteur conçus, assemblés et opérés pour effectuer les différents tests faits durant ce projet. Par la suite, les résultats obtenus dans les différentes études paramétriques sont rapportés ainsi que la façon grâce à laquelle ces résultats ont permis de conclure que le procédé proposé est en soit novateur en comparaison aux autres procédés connus.

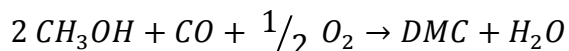
2 État de l'art

L'article [1] fait une revue de toutes les méthodes connues de synthèse du diméthyle carbonate. Il y a trois types de procédés utilisés présentement à une échelle industrielle pour la production de DMC.

Le procédé UBE :



Le procédé EniChem :



Le procédé à base de phosgène :

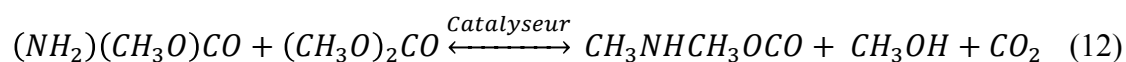
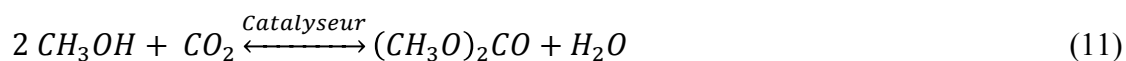
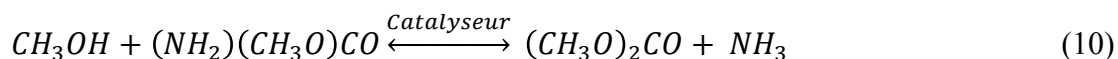
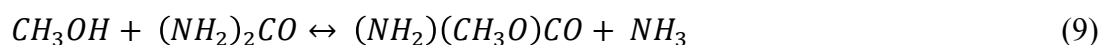
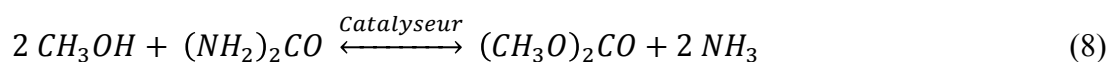


Le procédé d'EniChem et d'UBE sont facilement applicables à très grosse échelle. Ces procédés utilisent des réactifs peu toxiques, ont un cout d'opération assez bas et la réaction est très sélective permettant de produire très peu de produits secondaires. La carbonylation du méthanol est très exothermique demandant un refroidissement constant. Comme la réaction se produit entre 100-130 °C la réaction exothermique produit de la chaleur de basse qualité difficilement valorisable. De plus, la présence de sels métalliques chlorés et d'eau produit une solution acide à laquelle le réacteur doit résister. Il est donc obligatoire d'avoir un réacteur avec un recouvrement interne en verre ou en alliage à base nickel. Dans le procédé UBE, ce problème est partiellement contourné par une réaction en phase vapeur.

Le procédé à base de phosgène permet une opération facile, mais implique des produits fortement toxiques pour l'homme. Le phosgène est un gaz mortel et ce procédé produit de l'acide chlorhydrique comme produit secondaire, ce dernier devant être séparé du DMC et ensuite éliminé et/ou valorisé.

La production du DMC peut être également effectuée, toujours à partir du CO₂, suivant trois approches distinctes, parmi lesquelles deux impliquent l'urée. Lorsque cette dernière

entre en ligne de compte, la première catégorie est celle des réactions batch et la deuxième est celle des réactions en continu. La troisième approche n'impliquant pas l'urée se base sur une réaction directe du dioxyde de carbone avec du méthanol. Les réactions qui seront étudiées dans ce projet de recherche sont présentées ci-dessous. Noter que les réactions 8, 10 et 11 sont des réactions catalysées tandis que de la réaction 9 se fait sans catalyseur. La réaction 12 est une réaction parasite menant à la formation de N-MMC diminuant ainsi la sélectivité de la réaction tel que décrit par Wang et *coll.* [10]. Les réactions 8, 9 et 10 seront testées et la ou les réactions donnant une plus grande performance seront optimisées.



Le mécanisme réactionnel proposé de l'équation 10 est détaillé dans la figure 2.1. Le doublet libre de la molécule d'azote du méthyle carbamate se fixe sur le catalyseur acide permettant l'attaque du méthanol sur le carbone central. Suite à la formation du DMC, l'ammoniac récupère son électron pour ensuite passer à l'état gazeux.

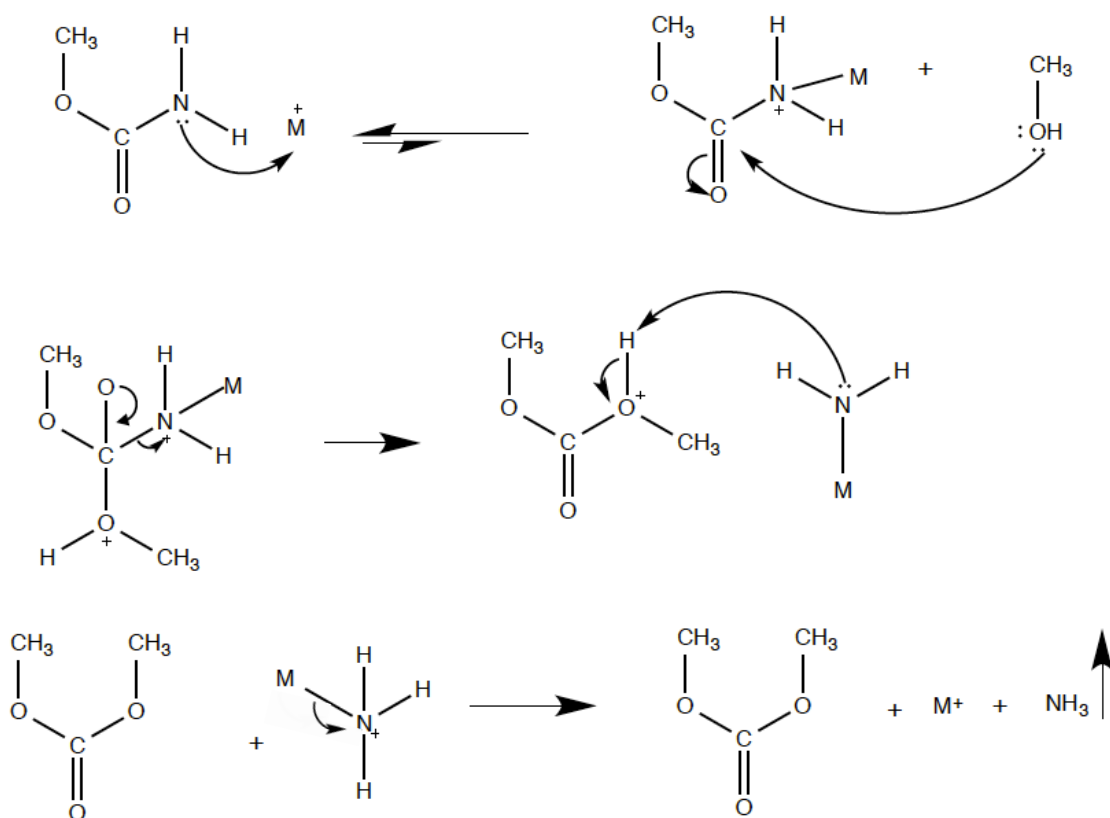


Figure 2.1: Mécanisme réactionnel proposé de la synthèse du DMC à partir du méthyle carbamate

Le présent projet étudie un nouveau procédé qui permet de produire du DMC en limitant les sous-produits tout en travaillant avec des réactifs sécuritaires pour l'environnement et la santé humaine.

2.1 Production du diméthyle carbonate par réaction batch

Dans le but de bien maîtriser la réaction, les conditions opératoires, les phénomènes physiques et les interactions de nature chimique, les premiers tests furent effectués dans un montage batch. Ce montage avait pour fonction de contribuer à une bonne compréhension du comportement des réactifs à l'intérieur du réacteur et par le fait même, de régler d'éventuels problèmes opératoires plus facilement. Un autre avantage de faire la réaction en mode batch est de comprendre la cinétique de la réaction.

2.1.1 Réaction de synthèse à partir d'urée et de méthanol

La compréhension de la réaction passe par une compréhension des mécanismes réactionnels se produisant dans le réacteur. Lin *et coll.* ont effectué une étude complète de la cinétique de la synthèse du diméthyle carbonate à partir d'urée et de méthanol [16]. Leur étude permet d'apprendre que la réaction est fortement favorisée lorsque l'ammoniac est éjecté du milieu réactionnel. Pour ce faire, ces derniers ont conçu un réacteur permettant d'avoir une purge en continu de la partie gazeuse du réacteur. Ils ont aussi démontré que la température est un paramètre extrêmement influent sur le rendement de la réaction. La figure 2.2 schématise le montage utilisé par les auteurs.

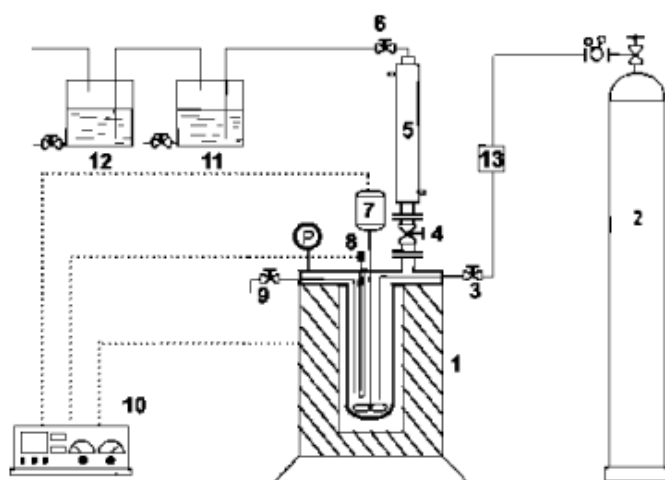


Figure 2.2: Schéma du réacteur batch utilisé par Lin *et coll.* [16] équipé avec une colonne à reflux; 1 : Autoclave; 2 : bouteille d'azote pressurisée; 3 : Valve de chargement d'azote; 4 : Valve; 5 : Condenseur; 6 : Régulateur de pression; 7 : Agitateur; 8 : Thermocouple; 9 : Valve d'échantillonnage; 10 : Contrôleur de température et de vitesse d'agitation; 11 : Unité d'absorption d'ammoniac; 12 : Unité d'adsorption de CO₂; 13 : Débitmètre massique; P : Jauge de pression

Les observations relatées par Lin *et coll.* démontrent que plus la température est élevée plus il y a formation de produits secondaires, diminuant ainsi la conversion de l'urée en diméthyle carbonate [16]. De plus, selon leur étude paramétrique, la température optimale est de 450 K, le temps de réaction optimal est de 7 h et le ratio molaire méthanol/urée est optimal à 10. Avec ces conditions expérimentales, les auteurs ont été capables d'obtenir des rendements avoisinant 35 % en utilisant un catalyseur (composé organométallique à base d'étain) et des solvants donneurs d'électrons (des bases de Lewis) à haut point d'ébullition.

Ces observations permettent de cibler plus facilement les conditions expérimentales qui pourront être testées dans le réacteur qui sera mis en place lors du projet de maîtrise. De plus,

comme il a été mentionné dans l'article, la purge d'ammoniac est primordiale et la méthode en continu proposée par Lin et *coll.* [16] semble très intéressante pour un montage de laboratoire et sera donc appliquée au montage batch utilisé pour faire les études paramétriques.

Sun et *coll.* proposent quant à eux l'utilisation de l'acide polyphosphorique comme catalyseur [17]. Ce catalyseur semble avoir une meilleure réactivité comme il permettait d'atteindre un rendement de 67,4 %. Ces derniers ont proposé une autre façon de capter l'ammoniac produit lors de la transformation de l'urée en diméthyle carbonate. En effet, le catalyseur réagit avec l'ammoniac pour former un produit secondaire valorisable, le polyphosphate d'ammonium utilisé comme engrais agricole. Comme l'acide polyphosphorique est un catalyseur homogène, il est en contact intime avec le milieu réactionnel permettant une réactivité et une élimination accrue de l'ammoniac. Ce phénomène permet de pousser l'équilibre thermodynamique vers la formation des produits.

Le problème avec ce type de technique de captation de l'ammoniac est qu'il est obligatoire d'alimenter continuellement du catalyseur dans le réacteur pour maintenir la réaction. Les auteurs ne parlent d'aucune régénération possible du catalyseur; dans ce cas le catalyseur est donc plus un réactif favorisant la méthylation de l'urée qu'un catalyseur.

Toujours en 2005, Wang et *coll.* ont montré l'impact de différents types de catalyseur sur le rendement [10]. Cette étude a permis de déterminer que parmi les treize catalyseurs hétérogènes choisis, le meilleur est le ZnO générant des rendements de l'ordre de 29 %. Il on aussi montré que le PbO et le $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3$ mènent à des rendements respectivement de 22 % et 24 % et qu'ils sont quand même de bons promoteurs de la réaction. Leur protocole opératoire stipule que trois purges étaient faites lors de la réaction, méthode ne semblant pas favoriser la réaction vers les produits. Il est probable que les résultats auraient pu être améliorés en appliquant une purge en continu dans ce montage.

Le rendement maximal observé par Wang et *coll.* [10] est nettement inférieur au rendement maximal rapporté par Sun et *coll.* [17]. Cette différence est expliquée par l'utilisation d'un catalyseur hétérogène qui, comparativement à l'utilisation d'un catalyseur

homogène, ne fournit pas un proton directement dans le milieu réactionnel. De plus, comme le catalyseur hétérogène offre moins de surface de contact que le catalyseur homogène, la réaction, dans certains cas, est moins favorisée. L'utilisation d'un catalyseur homogène comporte des désavantages au point de vue de la désactivation et de la séparation comparativement au catalyseur hétérogène, qui dans le cas du ZnO, ne se désactive pas.

Une autre étude de l'impact du catalyseur sur le rendement a été faite par Wang et *coll.* [11] où quatre types de catalyseur ont été testés pour des essais dont la température d'opération variait entre 180°C à 200°C. Leur étude visait à déterminer sur laquelle des deux réactions menant au diméthyle carbonate le catalyseur avait le plus d'impact. Ils ont donc fait une étude paramétrique à partir de l'urée puis une étude paramétrique à partir de méthyl carbamate. À l'issue de ces travaux, il a été déterminé que l'action catalytique des catalyseurs à base solide avait un impact plus grand sur la deuxième estérification. Ils ont démontré qu'avec du MgO à 200 °C, la conversion du méthyl carbamate en diméthyle carbonate permet d'atteindre un rendement de 17,48 %. Leurs travaux permettent aussi de voir les conditions optimales permettant de produire du méthyl carbamate à partir d'urée et de méthanol. Cette réaction est la première étape vers la formation de diméthyle carbonate alors que la seconde réaction transforme le méthyl carbamate et le méthanol en diméthyle carbonate. Ils montrent qu'en deux heures de réaction à 160°C ils convertissent la totalité de l'urée en méthyl carbamate sans présence catalytique. Ceci permet donc de voir qu'il serait possible de faire la réaction en deux étapes, et ce, avec deux réacteurs indépendants.

Les deux articles précédents montrent l'influence de différents types de catalyseurs soit sur la première, la deuxième ou les deux réactions simultanément. Selon ces articles, le ZnO est plus performant pour faire les deux réactions de méthanolyse pour ainsi passer de l'urée au diméthyle carbonate directement. Selon Wang et *coll.* [18], le ZnO semble avoir une activité catalytique beaucoup plus faible lorsque le réactif initial est le méthyl carbamate (4-5%). Ils ont toutefois démontré que le MgO permet d'optimiser la deuxième réaction de méthanolyse.

Wang et *coll.* ont également fait une étude complète du mécanisme de catalyse du ZnO pour la conversion de l'urée en diméthyle carbonate [18]. Ils ont déterminé que ce n'est pas le

ZnO lui-même qui catalysait la réaction, mais bien un complexe formé entre l'acide isocyanique provenant de la décomposition de l'urée et l'oxyde de zinc. L'isocyanate de zinc ($\text{Zn(NCO)}_2(\text{NH}_3)_2$) formé serait donc le vrai élément catalytique en plus de posséder les caractéristiques d'un catalyseur homogène. Ce complexe organométallique formé lors de la réaction favorise nettement la deuxième réaction transformant le méthyl carbamate en diméthyle carbonate. Dès que la réaction a lieu, l'isocyanate de zinc est transformé en oxyde de zinc pour ensuite être transformé de nouveau en isocyanate de zinc. Ce mécanisme explique également pourquoi l'oxyde de zinc ne montre pas une bonne activité catalytique lors d'une réaction impliquant uniquement le méthyle carbamate, car la formation du catalyseur transitoire est impossible puisque l'urée n'est pas présente dans la réaction.

2.1.2 Réaction de synthèse à partir de méthyl carbamate et de méthanol

Wang et *coll.* [11] ont démontrés qu'il était possible de transformer l'urée en méthyl carbamate en la faisant réagir avec du méthanol sans effet catalytique. Il serait donc envisageable de faire la réaction en deux étapes où la première impliquerait la synthèse du méthyl carbamate et dans une seconde étape la synthèse du diméthyle carbonate. Selon cette route de synthèse chimique, il devient pertinent de faire une revue de la littérature touchant plus spécifiquement la synthèse du diméthyle carbonate à partir de méthyl carbamate.

Il a été rapporté par Wang et *coll.* [19] qu'il était possible d'atteindre un rendement de 30,7 % avec un catalyseur composé de zinc et de fer. Cet article démontre l'influence sur le rendement du ratio zinc/fer constituant le catalyseur avec un ratio optimal de 4. Pour s'assurer que les résultats ne provenaient pas uniquement d'un des deux ingrédients composant le catalyseur, les auteurs ont fait plusieurs réactions utilisant uniquement des catalyseurs à base de zinc ou de fer pour se rendre compte que c'est bien le mélange avec le ratio optimal qui permet d'atteindre ces rendements.

D'autres catalyseurs hétérogènes ont été étudiés par Wang et *coll.* [20] qui ont notamment mesuré l'activité de 12 catalyseurs hétérogènes. Leurs travaux ont permis d'atteindre un rendement de 31,48 % avec du ZnFeO. Selon ce qui est rapporté dans cette

publication, il semble que même si la surface spécifique du ZnFeO est plus petite que celle présente dans le ZnCrO, le catalyseur contenant le fer montre de meilleurs rendements. Il est intéressant d'observer ce phénomène, car dans plusieurs réactions catalysées, la surface spécifique joue un rôle très important dans l'activité catalytique. Le tableau 2.1 présente l'activité du catalyseur selon sa surface spécifique.

Tableau 2.1 Réactivité des catalyseurs à base de zinc selon leur surface spécifique [20]

Catalyseur	Surface spécifique (m²/g)	Rendement (%)
ZnFeO	52	31,48
ZnCrO	72	17,04
ZnAlO	50	13,91

Les catalyseurs utilisés par Wang et *coll.* [19, 20] se catégorisent comme étant des catalyseurs hétérogènes. Ils sont sous forme solide dans la solution réactive, permettant une fois la réaction complétée de les séparer par filtration. Toutefois, la catalyse hétérogène n'est pas la seule avenue et bon nombre de publications font état de production de diméthyle carbonate mais avec une catalyse homogène.

Zhao et *coll.* et Wang et *coll.* utilisent quant à eux des catalyseurs homogènes permettant d'atteindre des rendements égaux voir supérieurs à la catalyse hétérogène [2, 12]. Zhao et *coll.* ont fait une étude de différents types de catalyseurs homogènes à base de zinc. Les deux catalyseurs permettant d'atteindre le meilleur rendement sont le ZnCl₂ et le ZnBr₂ qui produisent des rendements de 33,6% et 28,7% respectivement [2]. Les conditions optimales sont exprimées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Conditions expérimentales optimales avec le catalyseur ZnCl₂ [2]

Paramètre	Condition
Température	190 °C
Temps de réaction	10 h
Quantité de catalyseur	1 g

Le ZnCl_2 est un produit extrêmement corrosif surtout en solution aqueuse. Toutefois, pour cette réaction (équation 10), le milieu est en principe anhydre ce qui, en conséquence, devrait diminuer l'ampleur de la corrosion.

Selon l'étude de différents types de catalyseurs faits par Wang et *coll.*, il est possible d'atteindre des rendements de 53,7 % sur une réaction batch avec un catalyseur homogène, le $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ [12]. Ces travaux ont démontrés qu'il était possible d'atteindre ce rendement maximal en 4 h permettant ainsi l'adaptation à un procédé en continu.

Par contre, ce type de catalyseur doit être manipulé prudemment comme il est très toxique pour l'homme. Il doit aussi être entreposé dans un endroit séparé des composés inflammables pour éviter des incendies et/ou explosions. Pour ces raisons, extrapolables au laboratoire comme à une éventuelle mise à l'échelle, les catalyseurs à base de lanthane ne seront pas testés dans le cadre de ce projet de recherche.

2.2 Production du diméthyle carbonate par réaction continue

Tel qu'abordé dans la revue de littérature des réactions batch, les systèmes catalytiques montrent leurs limitations quant aux rendements atteints et montrent donc que la clé permettant de produire du DMC économiquement ne réside pas uniquement dans le choix judicieux de cet intervenant de la réaction. Il sera donc nécessaire de modifier les paramètres d'opération dans le but de contrer l'équilibre de la réaction.

Une des façons d'augmenter le rendement des réactions consiste à éliminer l'ammoniac produit pour ainsi pousser l'équilibre thermodynamique vers la formation des produits. Il a été mentionné qu'en utilisant de l'acide polyphosphorique il est possible de catalyser la réaction tout en captant à même la solution les molécules d'ammoniac produites. Avec cette technique, il est donc possible d'éliminer le problème de la solubilité de l'ammoniac dans la solution à de hautes pressions d'opération. Le problème lié à l'acide polyphosphorique est qu'il est consommé lors de la réaction lui conférant plus des fonctions de réactif plutôt que de catalyseur. Dans l'éventualité d'une utilisation dans un procédé en continu, il serait impératif de le remplacer sur une base régulière. Dans le cadre du présent projet de recherche, une étude sera faite pour trouver, si possible, un réactif permettant de complexer l'ammoniac pour ainsi favoriser la production de diméthyle carbonate. Cette approche sera appliquée uniquement si le réactif servant à éliminer l'ammoniac produit un composé facilement séparable de la solution et si ce réactif peut être régénéré.

Une autre façon d'augmenter le rendement de la réaction est d'éjecter le diméthyle carbonate du milieu réactif. En enlevant le diméthyle carbonate de la zone réactionnelle, l'équilibre thermodynamique est poussé vers la formation des produits. De plus, en expulsant le diméthyle carbonate de la solution, la formation de N-méthyl méthyl carbamate est fortement réduite, car ce dernier se forme suivant une réaction de méthylation où le MC interagit avec le DMC tel que montré dans l'équation 12.

Une des techniques retrouvée dans la littérature est l'utilisation d'un réacteur prenant la forme d'une colonne de distillation réactive. Ce montage, utilisé par Wang et *coll.*, a permis d'atteindre un rendement de 70 % avec comme réactif de l'urée et du méthanol et avec comme catalyseur du ZnO [15].

La colonne de distillation réactive est composée d'un rebouilleur avec deux sections de garnissage de part et d'autre de la section réactive. La figure 2.3 montre le montage utilisé par Wang et *coll.* [15].

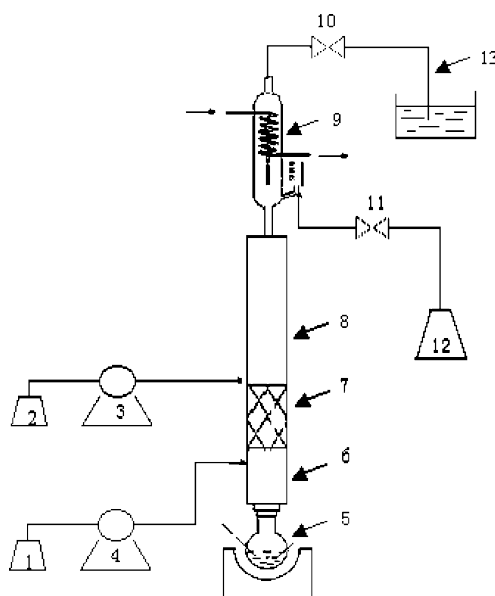


Figure 2.3: Montage de distillation réactive développé par Wang et *coll.* [15] 1 : Réservoir de méthanol; 2 : Réservoir de la solution d'urée; 3,4 : Pompes volumétriques; 5 : Rebouilleur; 6 : Section de stripping; 7 : Section réactive; 8 : Section rectificatrice; 9 : Condenseur; 10,11 : valves; 12 : réservoir des produits de têtes; 13 : Événement.

Ce type de montage permet de séparer le produit d'intérêt et d'ainsi limiter les réactions secondaires. Le meilleur rendement avec les mêmes conditions expérimentales pour une réaction batch est de 29 %, alors que pour la distillation réactive le rendement est de 70 %.

Suite à la publication de ce travail de recherche, une modélisation de ce montage de distillation a été faite par Wang et *coll.* permettant ainsi de comprendre les équilibres et les comportements des réactifs et produits présents dans la colonne de distillation réactive [21]. Le modèle développé par cette recherche permet de calculer les pressions de vapeur de différents composés selon leur concentration et permet donc d'appliquer certains calculs au

montage qui sera développé dans le présent projet. Il est aussi intéressant de souligner que Wang et *coll.* énoncent une hypothèse très intéressante au sujet des réactifs alimentés dans le montage de distillation réactive [21]. En effet, le mélange de méthanol et d'urée est alimenté dans le préchauffeur qui, selon leur hypothèse, a un temps de résidence suffisant pour convertir l'ensemble de l'urée en méthyle carbamate. Cette information est confirmée par Zhao et *coll.* permettant de conclure que la production du DMC est effectivement faite en deux étapes : une non catalysée et l'autre catalysée dans la colonne de distillation réactive sous haute pression [2]. Cette information permet de conclure que les tests effectués par Yuhan et *coll.*, issu du même groupe de scientifiques et utilisant le même montage de distillation réactive, peuvent être considérés comme deux réactions distinctes [13]. Ces derniers ont montré qu'il était possible de produire du DMC à partir de méthyle carbamate en utilisant des catalyseurs hétérogènes où la composition et les rendements atteints sont décrits dans la figure 2.4 et 2.5:

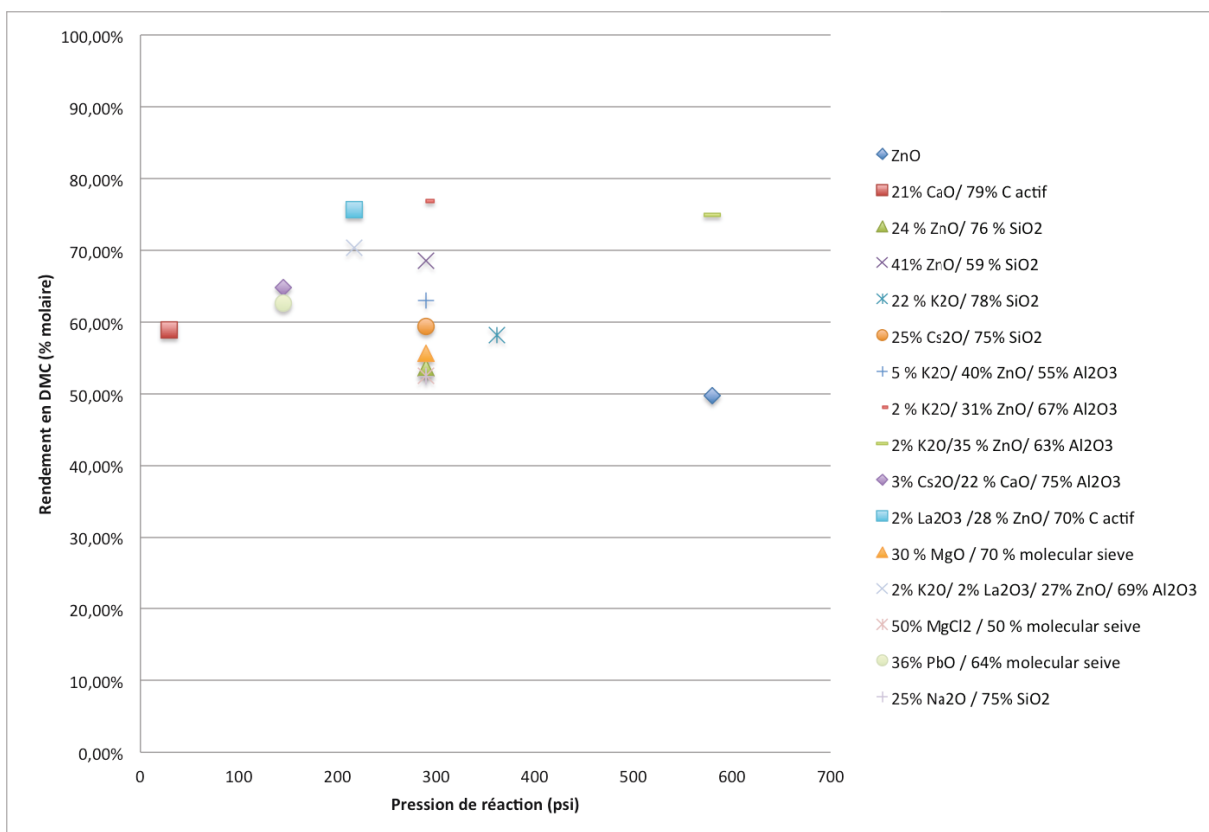


Figure 2.4: Rendement selon la pression de différents catalyseurs retrouvés dans [13]

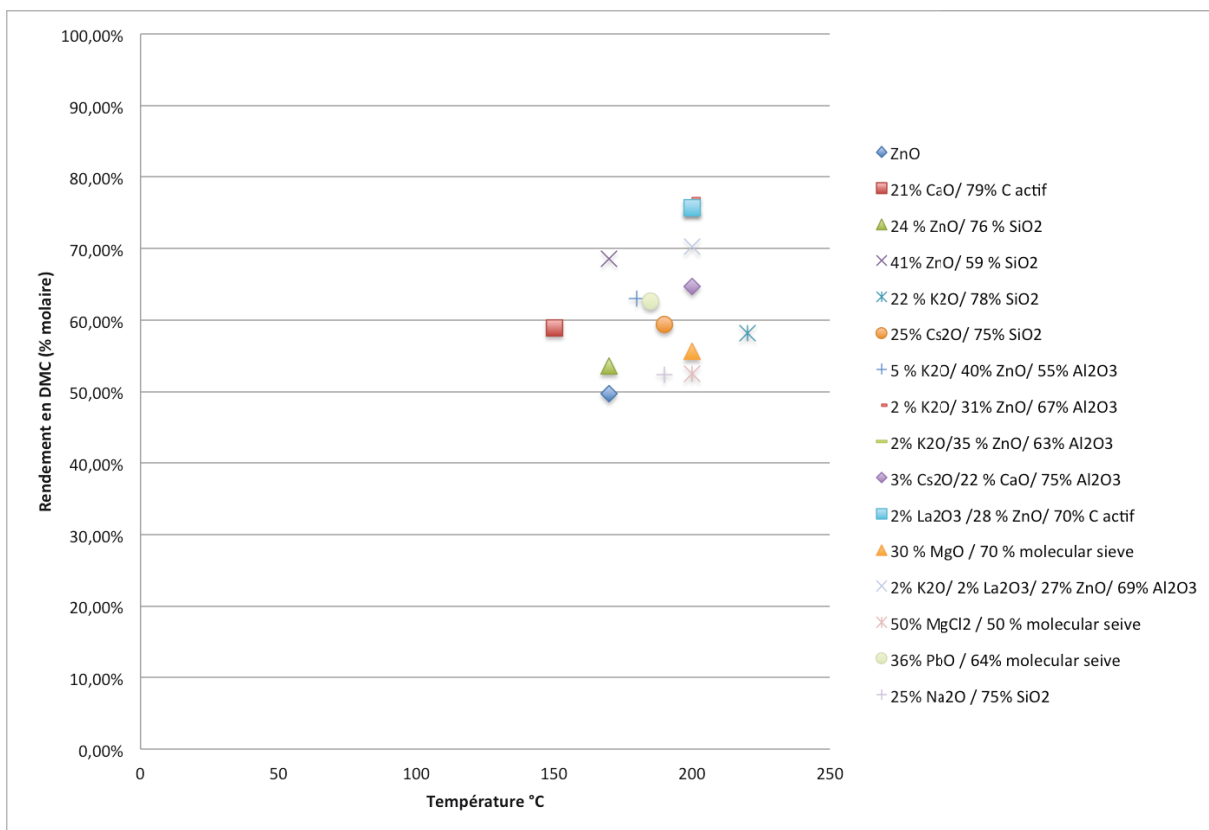


Figure 2.5: Rendement selon la température de différents catalyseurs retrouvés dans [13]

Il est possible d'observer que les réactions doivent se faire à une pression et une température au-dessus de 30 psi et 150°C permettant d'atteindre des rendements entre 50% et 75%. Ce brevet sera utilisé comme ligne de base pour comparer les travaux qui seront effectués dans le présent projet.

Les rendements de la distillation réactive possèdent des atouts significatifs en ce qui a trait notamment à la capacité de production. Cependant, la distillation réactive en soi est une opération unitaire extrêmement complexe et son opération l'est encore plus. C'est pour cette raison que l'application industrielle de ce montage est moins envisageable d'où le besoin de développer un procédé semblable, mais qui permet d'en faciliter l'opération. En éliminant un des paramètres contraignants tels que la haute pression ou la haute température, il sera possible de simplifier le contrôle du procédé et donc de diminuer les coûts d'opération.

2.3 Production du diméthyle carbonate par conversion directe du dioxyde de carbone et du méthanol

La synthèse directe du dioxyde de carbone avec du méthanol en diméthyle carbonate semble être une route réactionnelle très prometteuse, assumant qu'il est possible d'atteindre de bon rendement de conversion du méthanol. L'équation 13 montre le rapport stœchiométrique des réactifs permettant la production du diméthyle carbonate :



Cette réaction est limitée thermodynamiquement par la formation d'eau du côté des produits. Si l'eau est piégée, il devient donc possible d'augmenter le rendement de la réaction. Selon Yoshiki et *coll.* il est possible, en utilisant comme catalyseur du $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$, d'atteindre un rendement de 0,46 % de rendement par rapport au méthanol [22].

Il existe certaines méthodes physiques d'absorption d'eau dans des matières de type zéolite. Cependant, comme la réaction se fait à de hautes températures, les zéolites ne sont plus en mode d'absorption, mais en mode désorption ce qui rend difficile voire même impossible leur utilisation à l'intérieur du réacteur. Une autre méthode pour capter l'eau est de la faire réagir chimiquement pour l'éliminer du milieu réactif, avenue qui a été poursuivie par Eta et *coll.* en faisant réagir l'eau avec de l'oxyde de butylène [23]. Avec cette élimination d'eau, ils ont atteint un rendement de 7,2% molaire par rapport au méthanol.

Même si cette voie de production du diméthyle carbonate reste dans le même domaine et pourrait à priori sembler plus simple, elle ne sera pas étudiée dans le présent projet de maîtrise, principalement en raison des très faibles conversions rapportées au sein de la littérature.

3 Méthodologie expérimentale

3.1 Réacteur batch et semi-batch

Le premier réacteur a été conçu pour tester une variété de réactions allant de batch à semi-batch selon les paramètres opératoires. Il a également été assemblé pour permettre un contrôle facile et permettre une optimisation du temps de l'opérateur. Pour ce faire, ce dernier est contrôlé par le logiciel LabVIEW permettant de gérer le réacteur par boucle de contrôle et également de faire l'acquisition des données du réacteur soit : la pression, la température interne et celle de la bande de chauffage ainsi que le débit de purge. Cette automatisation a permis de contrôler les conditions pour des réactions de longue durée et donc la reproductibilité des expériences. La figure 3.1 présente un schéma du réacteur utilisé pour l'étude paramétrique de la conversion de l'urée en DMC, pour la conversion de l'urée en méthyle carbamate et pour l'étude paramétrique de la conversion du méthyle carbamate en DMC :

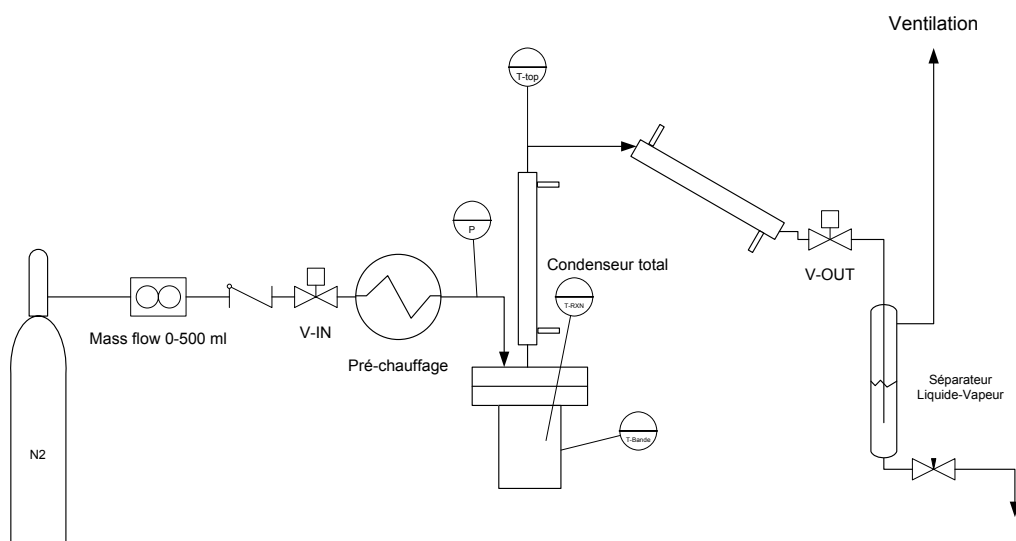


Figure 3.1: Schéma réacteur batch et semi-batch

Le réacteur (ayant un volume utile de 300 ml) comporte une alimentation d'azote ajustée à la pression d'opération désirée et le débit est contrôlé à l'aide d'un contrôleur massique d'écoulement. L'azote est utilisé pour purger le réacteur de l'oxygène présent lors du chargement du réacteur et également à aider l'éjection de l'ammoniac produit lors de la

réaction. Lors des tests préliminaires visant à trouver les paramètres à étudier, le débit a été testé et a montré qu'à 375 ml/min, le rendement de la réaction est optimal. Suite au passage de l'azote dans le contrôleur massique d'écoulement, le gaz passe dans une valve anti-retour et dans une valve actionnée électriquement avant d'atteindre le préchauffeur. Initialement le préchauffeur était utilisé pour permettre aux réactifs et à l'azote entrant dans le réacteur d'être à la température de la réaction. Après quelques tests, il a été démontré que la température d'entrée de l'azote dans le réacteur n'influait pas la température de réaction. En conséquence, lors des tests, l'azote passait dans le préchauffeur sans que ce dernier ne soit en fonction. Après son passage dans le préchauffeur, l'azote entre par la suite dans le réacteur, entraînant l'ammoniac libéré lors de la réaction. Pour empêcher toute perte des constituants volatiles tel que le méthanol et le DMC, un condenseur vertical, refroidi à l'eau courante, est installé à la sortie du réacteur permettant un reflux total. Un autre condenseur a été installé pour limiter les rejets de méthanol et de DMC dans le cas d'une baisse de pression occasionnée par une défaillance de la valve de régulation de pression. Cette défaillance fut corrigée par l'installation d'une valve de contrôle régulant la pression dans le réacteur. Après la dépressurisation du gaz, il passe dans un bulleur pour solubiliser, dans du méthanol, les traces de DMC qui aurait pu s'échapper des condenseurs. Les contenus du réacteur et du bulleur sont ensuite analysés pour déterminer le rendement et la sélectivité de la réaction.

3.2 Réacteur de distillation réactive catalytique à pression atmosphérique

Le réacteur de production de diméthyle carbonate en continu à pression atmosphérique a été conçu pour permettre l'éjection du DMC produit le plus rapidement possible. Avec cette technique, il est donc possible de limiter les réactions secondaires et ainsi augmenter le rendement de la réaction. Voici un schéma expliquant le principe de base du réacteur et comment ce principe a été appliqué dans la conception et la construction du réacteur utilisé pour faire les tests.

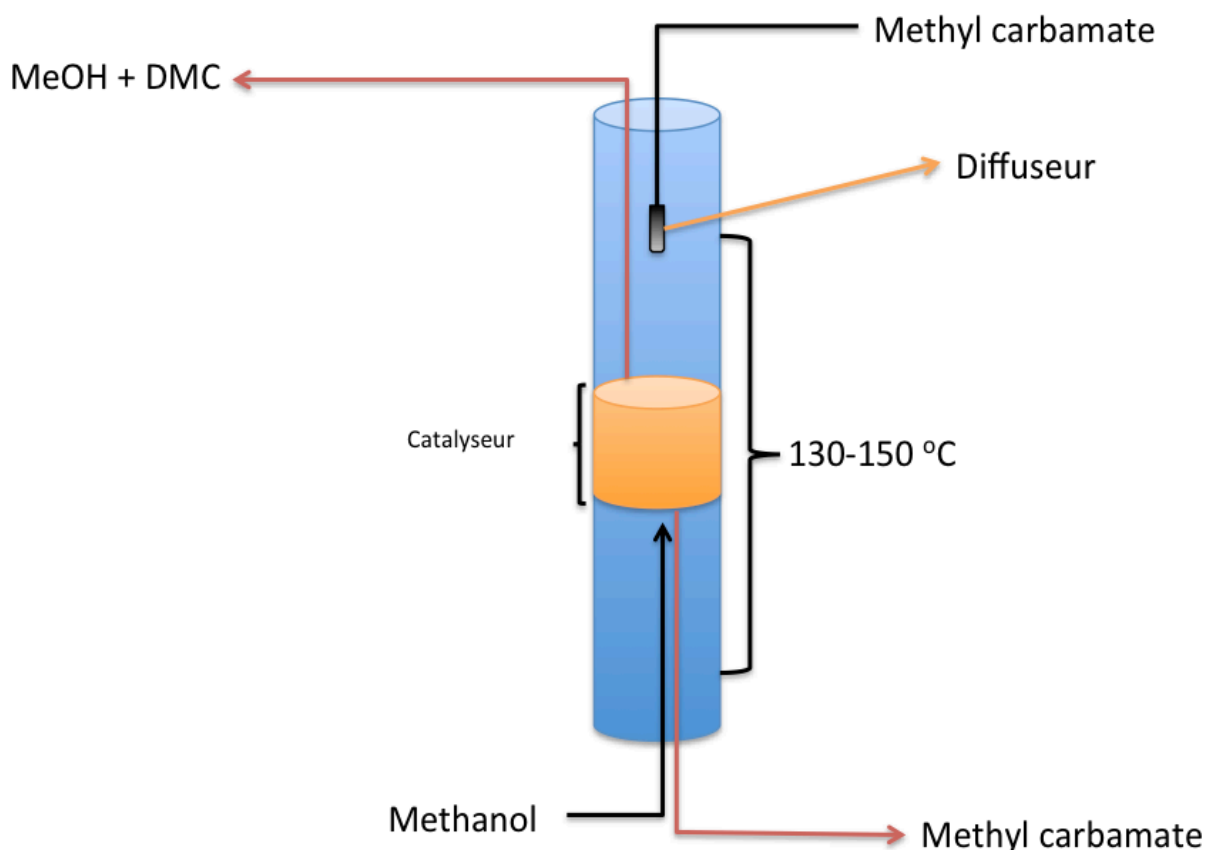


Figure 3.2: Schématisation du principe du réacteur de production en continu de production de DMC

La figure 3.2 représente comment le réacteur serait opéré à une échelle industrielle. Le méthanol est pompé dans un préchauffeur permettant sa vaporisation et passe dans un catalyseur homogène ou hétérogène. Le méthyle carbamate, quant à lui, est pompé à contrecourant et réagit dans le milieu catalytique produisant du DMC qui est emporté par le méthanol non réagit. L'ammoniac produit sortira dans le mélange gazeux.

Sur papier, ces écoulements semblent triviaux mais le pompage du méthyle carbamate est une tâche difficile comme son point de fusion est de 52°C. Différents tests ont été faits avec une pompe seringue chauffée propulsant le méthyle carbamate dans des tuyaux chauffés évitant ainsi la cristallisation. Cette technique permettait d'alimenter un minimum de 0,2 ml/min de méthyle carbamate dans le système, occasionnant le débordement de la colonne garnie du réacteur. Le taux de réaction selon la grosseur du réacteur ne permettait pas de convertir cette quantité de réactif. Pour limiter la quantité de paramètres et la taille de l'étude paramétrique, la pompe de méthyle carbamate fut remplacée en injectant dans le bas du

réacteur une solution de méthyle carbamate et de méthanol. La figure 3.3 montre un schéma du réacteur réellement utilisé dans les différents tests de l'étude paramétrique.

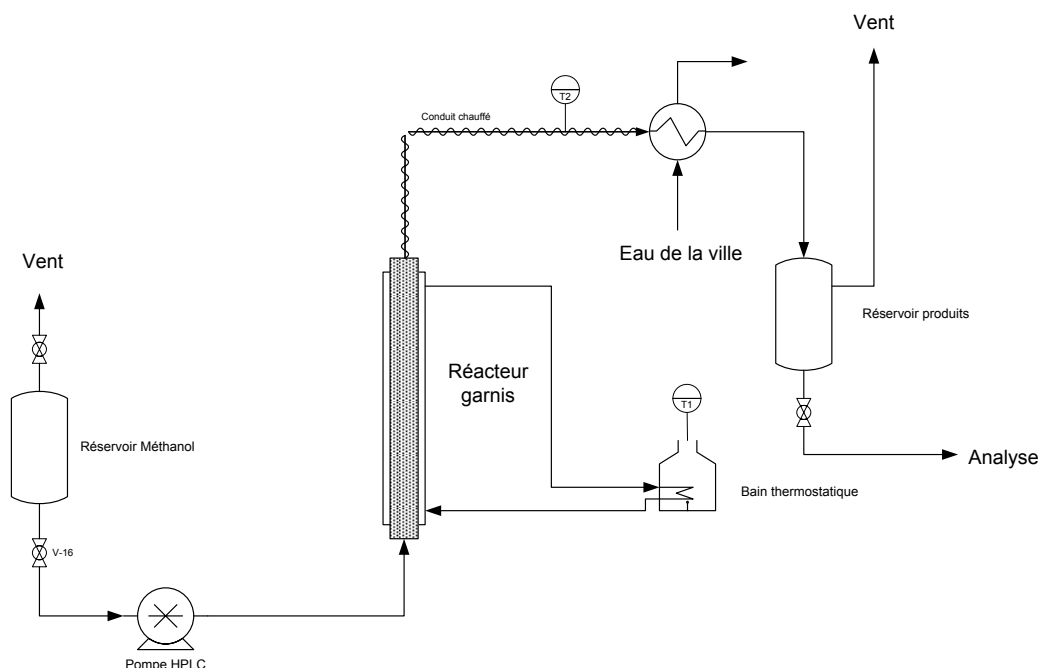


Figure 3.3: Schéma du réacteur de production de DMC en continu

Un bain thermostatique chauffe le réacteur de verre à double paroi permettant l'atteinte de la température de réaction. Une pompe HPLC alimente le méthanol lors de la réaction, mais est aussi utilisée pour alimenter le mélange méthyle carbamate/méthanol. Une description plus détaillée du protocole opératoire sera faite dans la section résultats et discussions.

3.3 Techniques de régénération du catalyseur

L'acide sulfurique a été sélectionné comme catalyseur homogène dû à son excellente activité. Le choix de ce catalyseur sera discuté dans la section 4.2. La production du DMC à partir du MC entraîne inévitablement la production d'une mole d'ammoniac. Un des problèmes associés à l'acide sulfurique est sa neutralisation partielle en bisulfate d'ammonium suite à sa mise en contact avec l'ammoniac. Malgré son acidité, le bisulfate d'ammonium ne catalyse pas la réaction menant à la production de DMC et est donc une résultante de la désactivation de l'acide sulfurique avec l'ammoniac. Différentes techniques de régénération du catalyseur ont été testées pour trouver quelle voie serait la plus viable. Les prochaines sous-

sections montreront le cheminement menant à l'utilisation de l'électrolyse membranaire pour la régénération du bisulfate d'ammonium en acide sulfurique.

1.1.1 Régénération thermique par décomposition du sel fondu

La régénération du bisulfate d'ammonium a été testée en chauffant le sel au-delà du point de liquéfaction et en dessous du point de dissociation. L'hypothèse initiale justifiant ces tests était que le lien chimique le plus faible dans cette molécule était entre la molécule d'ammoniac et celle de l'acide sulfurique. Tel que le montre la figure 3.4, le H^+ du NH_4^+ est partagé entre le NH_3 et l'ion HSO_4^- et comme le NH_3 est volatile, chauffer le sel semblait être une bonne solution pour régénérer l'acide sulfurique et récupérer l'ammoniaque. Cependant, après avoir chauffé à $390^\circ C$ aucun changement n'a été observé dans le sel fondu permettant de conclure que la voie thermique sans catalyseur n'est pas viable.

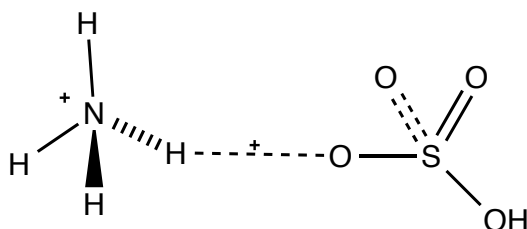


Figure 3.4: Instabilité de la molécule de bisulfate d'ammonium

Quelques tests ont été faits en chauffant le sel à l'aide d'un microonde domestique. Il a été observé qu'après quelques secondes dans le microonde, le sel passe de l'état solide à l'état liquide et que quelques secondes après le liquide dégage une épaisse fumée blanche. Suite à sa captation et sa mise en contact avec de l'eau, la fumée s'est avérée être du SO_3 provenant de la dissociation du sel. Il est donc possible que cette technique puisse être viable avec l'utilisation de microondes, mais difficilement applicable industriellement. Pour cette raison cette voie de régénération a été rejetée.

3.3.1 Régénération thermique selon le brevet déposé par Hansen et coll.[24]

Le brevet décrit par Hansen et *coll.* stipule qu'il est possible de transformer du sulfate d'ammonium en acide sulfurique et en ammoniac selon un procédé relativement simple [24]. Du sulfate d'ammonium est déposé dans de l'acide sulfurique concentré et le mélange est amené à des températures variant entre 280 °C et 290°C, où il serait possible de régénérer le sulfate d'ammonium en acide sulfurique. En dessous de cette plage, la réaction n'a pas lieu et au-dessus de cette plage, l'acide sulfurique entre en ébullition. Quelques tests ont été faits et ils se sont montrés non concluants, en plus d'être un procédé de régénération coûteux énergétiquement comme la température de régénération est très élevée. Un autre facteur défavorisant cette approche est qu'au-dessus de 80°C dans un milieu d'acide sulfurique, selon des tests faits au laboratoire, le DMC se dégrade en dioxyde de carbone et en ammoniac. Pour assurer qu'il n'y ait aucune perte de DMC résiduel dans le catalyseur à régénérer, une distillation sous vide devrait être faite, permettant d'extraire le produit désiré sans le dégrader. En raison de la complexité des opérations au cumulatif, il devient donc moins attrayant d'utiliser ces deux opérations unitaires pour régénérer le catalyseur.

3.3.2 Électrolyse membranaire cationique

Suite à l'échec ou à la non-applicabilité des autres techniques de régénération, l'électrolyse membranaire semblait être une voie intéressante pour la régénération. Il a été possible d'entrer en contact avec M. Raynald Labrecque du Laboratoire des Technologies de l'Énergie (LTE) d'Hydro-Québec, un spécialiste qui a travaillé de nombreuses années dans le domaine de l'électrolyse. Selon ce dernier, il est facilement envisageable de faire l'électrolyse du bisulfate d'ammonium en milieu aqueux en utilisant une membrane cationique de type NAFION 324. La cellule d'électrolyse est conçue selon un principe d'empilement entre deux supports de polycarbonate serré avec plusieurs boulons. Donc, avec les mêmes cadres, il est possible d'avoir différentes configurations des joints d'étanchéité pour permettre soit une électrolyse simple, une électrolyse membranaire en utilisant deux caissons indépendants, ou même, si désiré, une électrolyse membranaire anionique et cationique utilisant trois caissons différents. Cet agencement permet une mise à l'échelle aisée comme une cellule d'électrolyse industrielle s'apparente à une batterie de cellules d'électrolyse telles que celles construites en laboratoire. Pour ces raisons, une cuve d'électrolyse a été assemblée et des tests préliminaires

ont été faits. La figure 3.5 montre la cuve d'électrolyse utilisée avec une configuration initiale sans membrane. Une description détaillée de l'opération sera présentée dans la section résultats expérimentaux.



Figure 3.5: Cuve d'électrolyse utilisée dans le présent projet

3.4 Appareils analytiques utilisés

La présente section expose les résultats obtenus lors des différentes études paramétriques effectuées dans chacun des réacteurs mentionnés dans la section précédente. Deux types d'appareils ont été utilisés pour obtenir les résultats d'analyse : un chromatographe en phase gazeuse utilisant un détecteur FID et un titrateur automatique pour doser l'acide sulfurique dans la section de régénération du catalyseur. Le tableau 3.1 résume les caractéristiques du GC-FID utilisées lors des analyses dans la production de diméthyle carbonate.

Tableau 3.1 : Caractéristiques du GC-FID utilisé pour les analyses de produits organiques

Marque	Shimadzu
Modèle	GC-2014
Type de détecteur	FID
Marque de la colonne	Phenomenex
Modèle de la colonne	ZB-5MS
Longueur de la colonne	30 m
Diamètre de la colonne	0,25 mm

Le tableau 3.2 résume les paramètres de la méthode d'injection utilisée.

Tableau 3.2 : Caractéristiques de la méthode d'analyse utilisée sur le GC-FID

Volume d'injection	1 μ L
Température de l'injecteur	250 °C
Pression de la colonne	98,8 kPa
Débit total	50 ml/min
Débit de la colonne	1,31 ml/min
Vélocité linéaire	30,4 cm/sec
Débit de purge	30 ml/min
Température FID	280 °C

Le tableau 3.3 caractérise les montées de température du four du GC-FID .

Tableau 3.3: Programme de chauffage de la colonne du GC-FID

Taux d'augmentation de la température	Température	Temps de maintien
-	40°C	3,5 minutes
10 °C/min	180 °C	5 minutes

Des courbes de calibration (annexe A) ont été faites pour caractériser le méthanol, le diméthyle carbamate et le méthyle carbamate. Les courbes de calibration ont été effectuées en utilisant le dichlorométhane comme solvant porteur. L'annexe B montre un chromatogramme classique d'une analyse faite au GC-FID montrant le pic de méthanol de dichlorométhane (solvant de la dilution), le diméthyle carbonate (DMC), le méthyle carbamate résiduel (MC) et le N-méthyleméthyle carbamate provenant de la sous réaction effectuée entre le DMC produit et le méthyle carbamate résiduel.

En ajustant la dilution des échantillons, il est possible dans une seule injection d'analyser à la fois le méthanol, le DMC et le méthyl carbamate. Le méthyl carbamate produit un pic qui s'étend dû à l'amine qui a plus d'affinités avec la phase polymérique de la colonne. Contrairement au MC et au N-MMC, l'urée ne peut être analysée dans le GC-FID en raison de sa décomposition aux températures d'opération du GC-FID. Ainsi, dans le présent projet de recherche, quelques tests de production de méthyl carbamate à partir de l'urée ont été faits sans toutefois procéder à la quantification de l'urée.

L'autre appareil utilisé pour faire l'analyse des échantillons produits lors des études paramétriques est un appareil de titration automatique permettant de doser la quantité d'acide résiduel en solution. Pour chaque réaction d'électrolyse membranaire, une solution mère est faite par caisson d'électrolyse et la concentration de H^+ , HSO_4^- et de NH_4^+ est ensuite déterminée par titration avec une solution fraîche de NaOH 2N. Pour vérifier que la solution de NaOH est bonne et que l'appareil de titration est bien purgé, une première titration de la solution mère à concentration connue est faite. Les caractéristiques de l'appareil d'analyse se retrouvent dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4: Caractéristiques du titrateur automatique utilisé pour les analyses d'électrolyse membranaire

Marque	Mettler Toledo
Modèle	DL53
Type de détecteur	DG-111-SC

Suite à l'analyse, l'appareil fournit un graphique qui permet de visualiser les deux points de virage. Le premier point de virage permet de quantifier le H^+ et le HSO_4^- présent en solution alors que le deuxième point de virage présent sur le graphique permet de quantifier le NH_4^+ . Donc, pour une même analyse, il est possible de vérifier à l'aide de deux mesures la régénération de l'acide sulfurique. L'annexe C présente un graphique classique provenant d'un rapport de titration montrant le point de virage de l'ion H^+ , HSO_4^- et de l'ion NH_4^+ analysés dans les tests d'électrolyse membranaire.

4 Résultats et discussions

4.1 Étude de la production de méthyle carbamate à partir d'urée et de méthanol en réacteur batch

Le diméthyle carbonate peut être produit à partir de l'urée en deux étapes passant par la formation de méthyle carbamate précédant une réaction catalysée dans un réacteur de distillation réactive atmosphérique. Selon les travaux de Wang et *coll.*, ces derniers démontrent qu'il est possible d'atteindre 99 % de rendement, sans catalyseur et à 160°C pour huit heures de réaction [11]. Quelques tests sont présentés dans la figure 4.1.

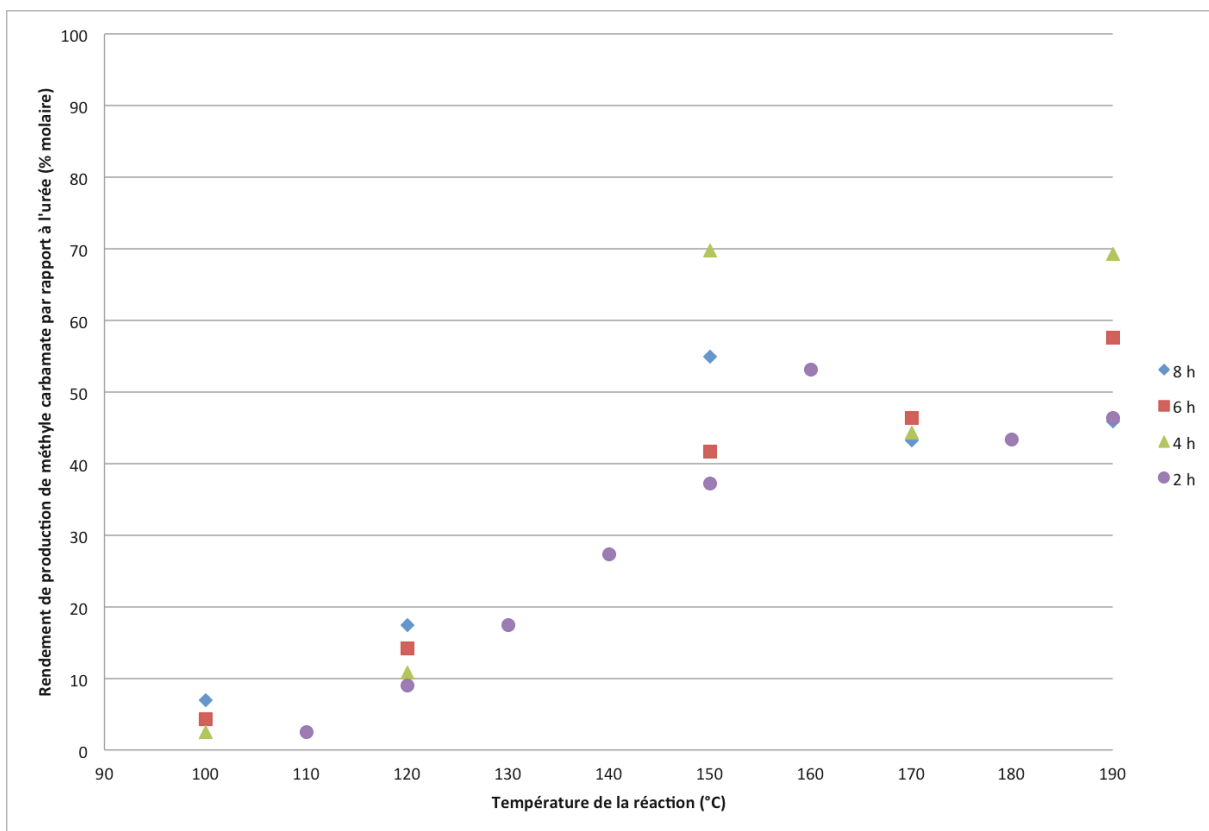


Figure 4.1: Étude paramétrique de la production de méthyle carbamate par rapport au temps de réaction et à la température; urée : 0,2 mole, méthanol : 4 moles, pression : 435 psi, débit de purge à l'azote : 375 ml/min

Il est possible de remarquer une augmentation linéaire du rendement de la réaction entre 100 °C et 150°C et ce, indépendamment du temps de réaction. La figure 4.1 montre que pour les réactions de quatre et huit heures, 150 °C est la température où la réaction atteint un

optimum surpassant le rendement des réactions effectuées à 170°C. Dans le cas de la réaction de deux heures, il est possible d'observer la même tendance, mais avec une opération à 160 °C. Ce décalage peut être expliqué par le faible temps de réaction qui demande plus d'énergie pour atteindre plus rapidement l'optimum. Dans le cas de la réaction de quatre heures, il est possible d'observer un deuxième optimum à 190 °C, mais qui est nettement moins intéressant énergétiquement que le premier.

Ces résultats montrent qu'il est possible d'atteindre un maximum de rendement pour la conversion de l'urée en méthyle carbamate entre 150°C et 190°C pour des temps de réaction variant entre deux et huit heures. L'optimum noté a été observé avec une réaction de quatre heures à 150 °C permettant d'atteindre 69% de conversion. Ces résultats démontrent qu'il est relativement facile de convertir l'urée en méthyle carbamate sans action catalytique et que quelques tests supplémentaires complétant cette étude préliminaire pourraient permettre de découvrir quel paramètre augmenterait le rendement aux résultats rapportés dans la littérature [11]. Un des paramètres qui diffère des tests retrouvés dans la littérature est la purge en continu du gaz retrouvé dans la tête du réacteur alors que les résultats rapportés font uniquement trois purges durant la réaction [10]. Il se peut que la présence d'ammoniac dans le réacteur permette de limiter les sous-réactions et donc d'augmenter le rendement de la réaction. Un autre paramètre important différant des travaux de Wang et *coll.* est l'agitation ayant été arbitrairement fixée à 600 ± 50 rpm et qui pourrait être la cause de cette différence [10]. Comme dans le réacteur utilisé l'agitation s'effectuait avec un barreau magnétique, il se peut que la vitesse réelle d'agitation soit inférieure à la vitesse de rotation extérieure de l'agitateur. Quelques tests avec un réacteur à agitation directe pourraient être faits dans le but de vérifier l'effet d'une agitation plus intense sur le rendement de la réaction. Un autre paramètre qui peut influencer la réaction et son rendement est le ratio de reflux par rapport à la masse liquide dans l'autoclave. Puisque le méthanol est le composé le plus volatil il sera, en bonne partie, dans la phase gazeuse, condensant et refluant ce qui fait que le ratio urée et méthanol dans l'autoclave n'est pas connu avec exactitude influençant alors le rendement. Le débit de purge aura un effet important sur l'emportement donc sur le reflux et aussi sur le méthanol qui est entraîné avec le gaz de purge au condenseur. Ceci peut aussi affecter le rendement.

4.2 Étude de l'activité catalytique de différents catalyseurs en réaction semi-batch pour la conversion du méthyle carbamate et du méthanol en diméthyle carbonate et en ammoniac

Suite à la conception et à l'assemblage du réacteur batch, différents tests et expériences ont été faites pour déterminer si le réacteur pouvait reproduire les rendements optimaux retrouvés dans la littérature. Une description plus complète des autres tests faits dans le cadre du projet de maîtrise sera exposée dans la section 4.5.

Dans un second effort de recherche, l'objectif était de déterminer quel catalyseur sera utilisé pour les tests effectués dans le réacteur en continu. La majorité des catalyseurs retrouvés dans la littérature se caractérisent comme étant des acides de Lewis. Le catalyseur ayant la meilleure activité pour convertir le méthyle carbamate en diméthyle carbonate en système batch est le ZnCl_2 . Afin de compléter l'étude catalytique, le GaCl_3 et le ZnI_2 seront étudiés comme ils n'ont pas été testés dans la littérature, bien qu'ils possèdent une acidité de Lewis. Enfin, aucun catalyseur agissant comme donneur de proton (acide de Brønsted) n'a été testé dans la littérature justifiant notre choix de l'acide sulfurique. La figure 4.2 montre le rendement et la sélectivité de la réaction batch, sur une base molaire, selon le temps de réaction.

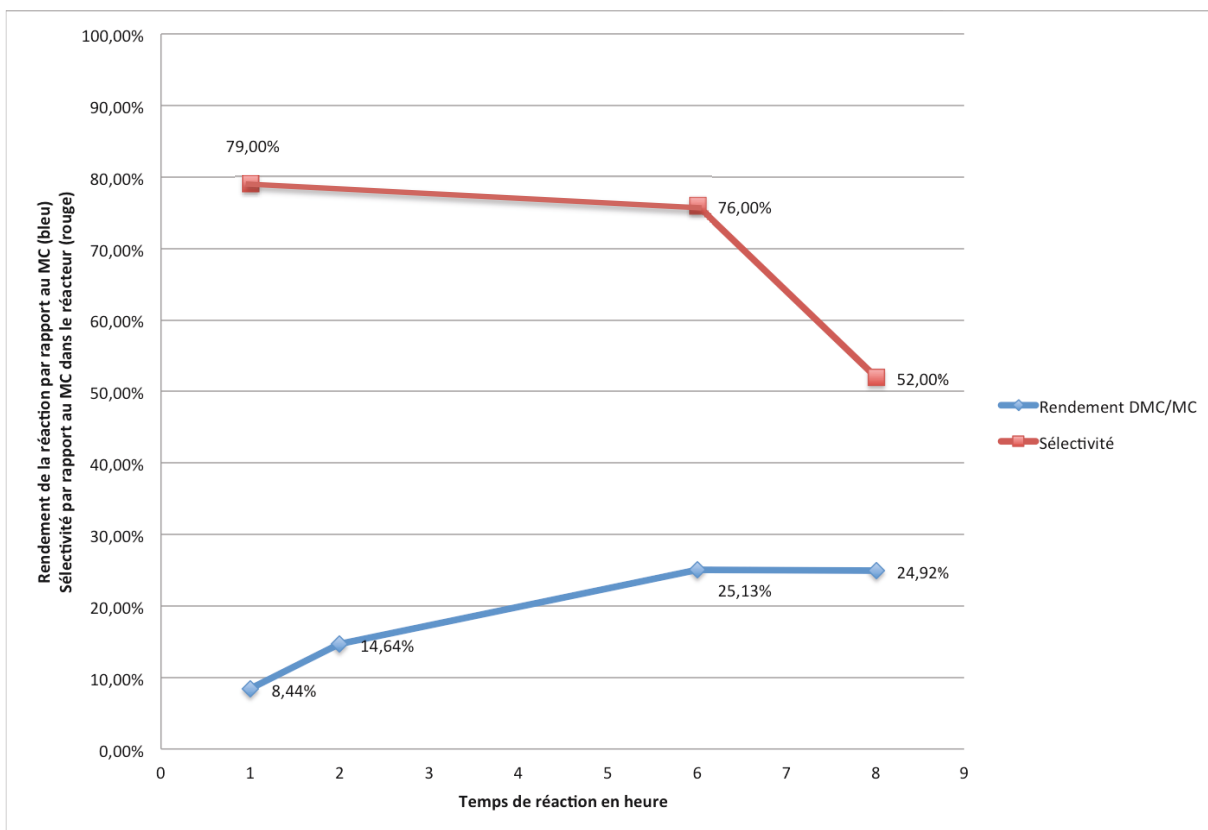


Figure 4.2: Rendement et sélectivité selon le temps de réaction avec ZnCl_2 ; méthyle carbamate : 0,1 mole, méthanol : 2 moles, ZnCl_2 15 mmoles, température 180 °C, pression : 435 psi, débit de purge à l'azote : 375 ml/min

Le chlorure de zinc a été rapporté comme étant un excellent catalyseur hétérogène permettant d'atteindre 33,6% de rendement, après 10 heures de réaction [2]. La figure 4.2 montre une augmentation du rendement entre la première heure jusqu'à la sixième pour ensuite se stabiliser jusqu'à la huitième heure alors que la sélectivité chute radicalement entre la sixième heure et la huitième. Cette chute montre que la réaction à 6 heures dépasse un certain équilibre qui, par la suite, est poussé vers la formation de produits secondaires affectant significativement la sélectivité à la baisse. Cette même tendance a été observée Zhao *et coll.*, qui ont rapporté que le maximum de rendement est atteint après 10 heures de réaction [2]. La différence entre les optimums versus le temps de réaction peut-être expliqué selon le montage utilisé. Celui utilisé dans le présent projet implique une montée en température requérant entre une heure et une heure trente, dépendamment de la température de réaction demandée. De

plus, le montage est refroidi à l'aide d'air comprimé soufflant sur le réacteur et le temps de refroidissement est d'environ une heure.

Dans le cas d'un réacteur en continu, il est important d'avoir un catalyseur qui combine productivité et sélectivité, ce qui n'est pas le cas du chlorure de zinc. En effet, après une heure de réaction a un rendement de 8,44% alors que la sélectivité pour la réaction est de 79%. Avec une sélectivité aussi faible, le temps de résidence du DMC dans le réacteur devient un facteur sensible pour la viabilité du procédé industriel. Il est probable qu'avec l'utilisation d'une colonne de distillation réactive bien ajustée, il serait possible d'augmenter la sélectivité sans quoi ce catalyseur ne semble pas le meilleur pour des opérations en continu.

Quelques catalyseurs se comportant comme des acides de Lewis dont l'utilisation n'a jamais été répertoriée dans la littérature, ont également été testés dans le cadre de ce projet. Le chlorure de gallium a été sélectionné en raison qu'il est un acide de Lewis. De plus, le gallium possède une électronégativité légèrement supérieure à celle du zinc ce qui pourrait mener à une augmentation de l'activité catalytique. La présence des trois atomes de chlore fortement électronégatifs permet également d'accroître l'acidité de Lewis. La figure 4.3 montre le rendement et la sélectivité de la réaction en utilisant du GaCl_3 comme catalyseur. Il est intéressant d'observer que le chlorure de gallium montre une activité catalytique beaucoup plus rapide que le chlorure de zinc. En effet, après une heure de réaction, le chlorure de gallium atteint 19,67 % de rendement alors que le chlorure de zinc atteint 8,44% de rendement le tout en conservant une sélectivité comparable. Cependant, le GaCl_3 montre une sélectivité diminuant de façon exponentielle décroissante, permettant ainsi de confirmer la présence de réactions secondaires entre le DMC et le méthyle carbamate produisant le N-méthylméthyle carbamate (N-MMC). Plus le temps de la réaction augmente, plus le rendement diminue en dessous de l'optimum atteint à la deuxième heure de réaction. Cette diminution, combinée à la diminution de la sélectivité montre que le taux de production du DMC reste élevé après le rendement maximal, mais qu'au fur et à mesure que le DMC est produit, il est converti en N-MMC.

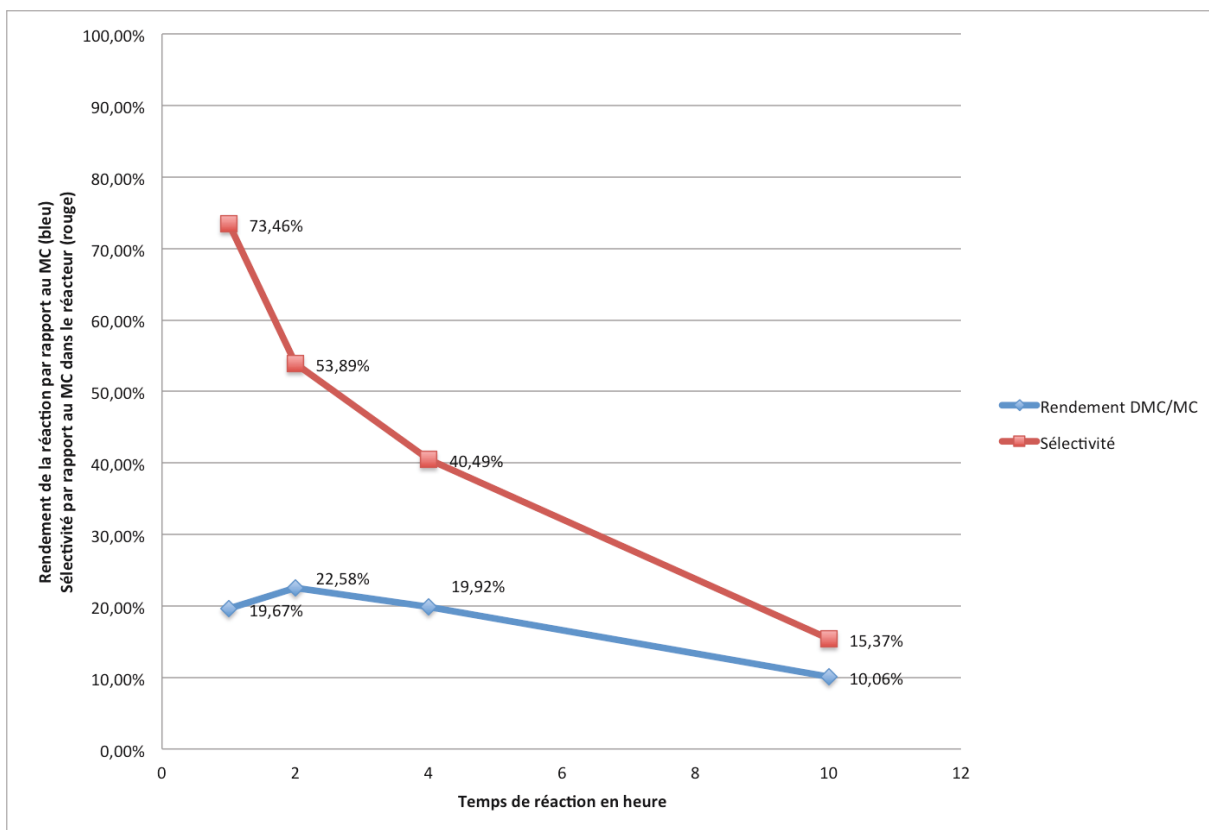


Figure 4.3: Rendement et sélectivité selon le temps de réaction avec GaCl_3 ; méthyle carbamate : 0,1 mole, méthanol : 2 moles, GaCl_3 15 mmoles, température 180 °C, pression : 435 psi, débit de purge à l'azote : 375 ml/min

Il est aussi intéressant de noter que la sélectivité diminue rapidement lorsque le rendement est au-delà de 20 %, que ce soit en utilisant le ZnCl_2 ou le GaCl_3 , comme catalyseur. Ceci montre qu'au-delà d'une certaine concentration, le DMC est poussé vers la production de N-MMC, comme si l'action de méthylation était catalysée par l'acide de Lewis. Comparativement au ZnCl_2 , le GaCl_3 montre un taux de production nettement plus rapide et une sélectivité semblable. Ce catalyseur remplit donc un des prérequis d'applicabilité pour un système en continu qui se voit toutefois contrebalancé par la faible sélectivité de la réaction.

Toujours dans la même optique visant à tester différents catalyseurs ayant une acidité de Lewis plus ou moins forte, l'iodure de zinc a également été sélectionné comme catalyseur. Ce dernier a été considéré afin de vérifier si l'électronégativité de l'halogène avait un lien direct sur la réactivité et la capacité à réagir rapidement. La figure 4.4 montre les résultats du rendement et de la sélectivité par rapport au temps de la réaction avec ZnI_2 .

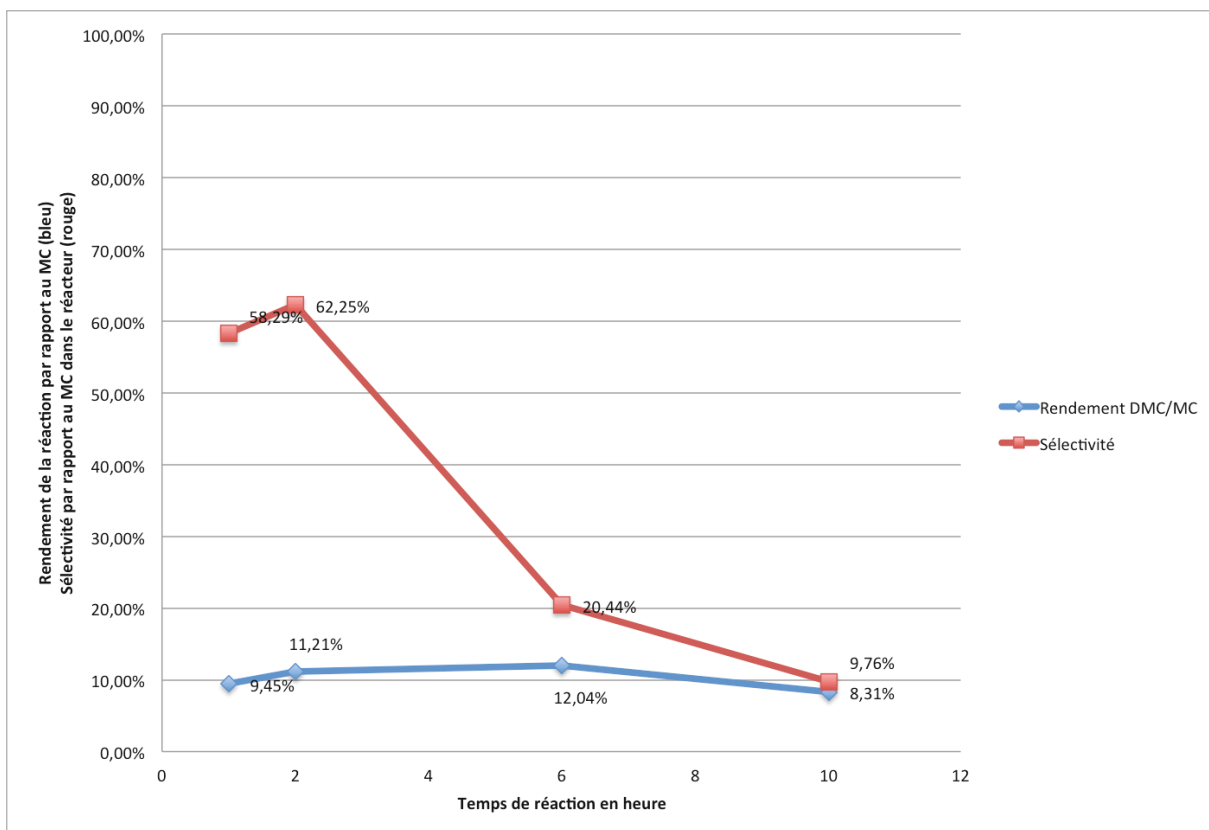


Figure 4.4: Rendement et sélectivité selon le temps de réaction avec ZnI_2 ; méthyle carbamate : 0,1 mole, méthanol : 2 moles, ZnI_2 15 mmoles, température 180 °C, pression : 435 psi, débit de purge à l'azote : 375 ml/min

Il est possible de remarquer que l'activité catalytique du ZnI_2 est faible et que les réactions secondaires sont fortement favorisées montrant qu'après une heure la sélectivité est de 58,29% pour un faible rendement de 9,45 %. Tout comme pour le GaCl_3 , la sélectivité diminue telle une exponentielle descendante ne montrant aucun avantage à utiliser ce catalyseur dans un montage en continu. D'un aspect un peu plus fondamental, il est pertinent d'observer la relation directe entre l'électronégativité de l'halogéné et le rendement de la réaction. Le Tableau 4.1 ci-dessous met en relation les résultats de la présente recherche en lien avec les travaux effectués par Zhao et *coll.* [2].

Tableau 4.1 : Comparaison du rendement de la réaction selon le type d'halogène utilisé

Halogène	Rendement de la réaction	Électronégativité (Pauling)
Chlore	33,6%	3.16
Brome	28,7%	2,96
Iode	8,31%	2,66

Il est possible de remarquer que plus l'électronégativité diminue, plus le rendement est faible. Il serait donc intéressant d'un point de vue fondamental de tester un catalyseur à base de zinc lié à des atomes de fluor, ces derniers étant plus électronégatifs que le chlore. Par contre, tout comme le chlore, le fluor a une action corrosive qui pourrait s'avérer problématique pour la conception d'un réacteur en continu, en limitant ainsi l'applicabilité industrielle.

Suite aux tests effectués avec des acides de Lewis, certains comme le GaCl_3 présentent une activité intéressante de concert avec une sélectivité plutôt faible, rendant ainsi la viabilité économique du procédé précaire. En conséquence, d'autres tests ont été effectués avec des acides de Brønsted tels l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. Les tests effectués avec l'acide chlorhydrique se sont montrés inefficaces générant des rendements presque nuls. Ces résultats seront plus amplement discutés dans la Section 4.5. Par contre, l'activité catalytique de l'acide sulfurique s'est avérée très intéressante dans les tests préliminaires, mais a montré une agressivité accrue sur l'acier inoxydable (grade 316) du réacteur. Pour limiter la corrosion du réacteur et les contaminations provenant de la dégradation des parois internes de l'autoclave, un contenant de Teflon a été usiné. Comme le Téflon a une conductivité thermique beaucoup plus faible que l'acier inoxydable de grade 316, une unité d'injection d'acide sulfurique a dû être conçue pour injecter l'acide sulfurique au même temps zéro que pour les autres catalyseurs testés et présentés précédemment. Cette unité d'injection est constituée d'un contenant en verre de 2 ml qui possède un anneau de verre permettant d'y attacher une petite chaîne. L'acide est introduit dans le contenant et ce dernier est inséré dans une cheminée se retrouvant dans la tête du réacteur. Le barreau magnétique utilisé pour l'agitation est lui aussi introduit dans cette cheminée et un aimant externe est déposé, retenant à la fois le barreau et le contenant d'acide. Les autres réactifs sont alimentés dans le réacteur et

le contenu du réacteur est ensuite amené à température d'opération. Au temps déterminé, l'aimant extérieur est retiré de la cheminé, libérant le barreau magnétique et libérant le contenu de la petite fiole de verre qui se retrouve pendue à l'envers dans le réacteur. Après la réaction, l'autoclave est refroidi avec un bain d'eau pour obtenir la même vitesse de refroidissement que dans les tests effectués avec les acides de Lewis.

La figure 4.5 montre l'activité et la sélectivité de l'acide sulfurique selon le temps de réaction. Il est intéressant d'observer que cet acide de Brønsted est moins actif que le GaCl_3 , mais il possède une sélectivité beaucoup plus intéressante. Après une heure, par interpolation, il est possible d'atteindre une sélectivité de 85 % comparativement à 73,46% pour le GaCl_3 . Selon la courbe de sélectivité de la réaction, l'acide sulfurique semble beaucoup plus permissif quant au temps de contact entre le diméthyle carbonate et le milieu réactionnel. Donc après quinze minutes de réaction, il est possible d'avoir 100% de sélectivité pour le diméthyle carbonate. Même après quarante-cinq minutes il est possible d'atteindre une sélectivité de 95%, pouvant s'expliquer par l'action catalytique de l'acide sulfurique. Il semble que l'acide de Brønsted catalyse beaucoup moins la réaction parasite produisant le N-MMC que ne le font les acides de Lewis.

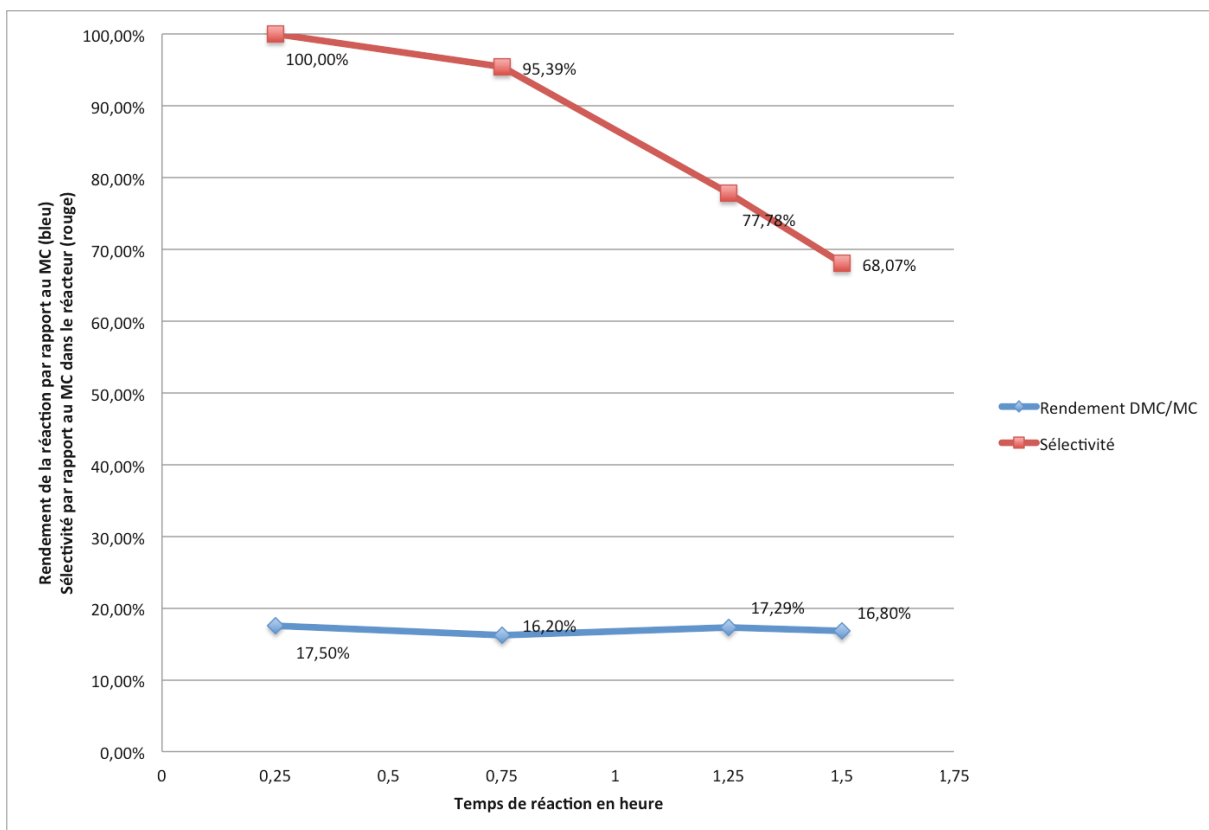


Figure 4.5: Rendement et sélectivité selon le temps de réaction avec H_2SO_4 ; méthyle carbamate : 0,1 mole, méthanol : 2 moles, H_2SO_4 15 mmoles, température 180 °C, pression : 435 psi, débit de purge à l'azote : 375 ml/min

Après ces observations il est possible de conclure que l'acide sulfurique permet une bonne sélectivité pour la production du DMC et favorise beaucoup moins la formation du N-MMC. De plus, après seulement quinze minutes de réaction il est possible d'atteindre un rendement intéressant et, tel que mentionné précédemment, il serait vraisemblable d'augmenter les rendements au-delà du 17,5 % obtenus en réaction batch en éjectant le diméthyle carbonate à temps de la zone réactionnelle.

4.3 Étude paramétrique du réacteur de production de DMC en continu

Suivant l'étude paramétrique sur l'activité catalytique et la sélectivité selon le catalyseur et le temps de réaction, les résultats obtenus ont permis de faire la conception, l'assemblage et l'opération d'un réacteur de production de DMC en continu par distillation réactive atmosphérique, tel que décrit dans la section 3. Après quelques tests de fonctionnement, différentes réactions ont été faites pour identifier les paramètres fixes et variables de l'étude paramétrique à effectuer sur le réacteur en continu. Ces tests seront plus amplement décrits dans la section 4.5. Ces tests de fonctionnement ont permis de concevoir un protocole opératoire permettant de reproduire les mêmes manipulations d'expérience en expérience. Voici le protocole opératoire développé :

- Assembler le réacteur propre et sec
- Faire la dilution du MC dans une quantité connue de méthanol, 10 ml généralement
- Injecter du méthanol froid pour éliminer tout l'air dans le système en amont du réacteur
- Injecter l'acide sulfurique par le bouchon supérieur du réacteur
- Diluer l'acide sulfurique en pompant du méthanol froid dans le réacteur jusqu'à ce que le mélange méthanol / acide sulfurique entre en ébullition, produisant la condensation du méthanol à la sortie du condenseur
- Cesser l'injection du méthanol pur et injecter le mélange méthanol/méthyle carbamate
- Rincer (10 ml) le récipient contenant le mélange méthanol/méthyle carbamate avec du méthanol et l'injecter dans le réacteur
- Démarrer le chronomètre pour le temps 0 après la dernière goutte provenant du rinçage
- Changer l'alimentation de la pompe au réservoir de méthanol pur

Et voici le protocole de nettoyage développé :

- Arrêter le réacteur et le laisser refroidir
- Déconnecter la sortie du fluide caloporteur permettant de vider la double paroi du réacteur
- Démonter le réacteur et vider son contenu (bille et réactif) dans un bécher
- Laver à l'eau le réacteur et le sécher à l'acétone

- Mesurer au ballon jaugé 200 ml d'eau distillée et laver les billes et séparer le liquide des billes
- Analyser la solution aqueuse par titration
- Rincer les billes propres avec de l'acétone et les sécher à l'air
- Assembler le réacteur et appliquer de la graisse à vide sur les joints rodés

Lors du démarrage, l'étape cruciale est sans doute l'injection du méthyle carbamate dans le réacteur. À la température de réaction, l'acide sulfurique est extrêmement agressif. Si ce dernier n'est pas dilué dans du méthanol, à l'injection de la solution de méthyle carbamate, une polymérisation a lieu, diminuant la quantité de méthyle carbamate disponible pour faire la réaction et donc rendant la réaction non reproductible. Le tableau 4.2 compare deux tests faits dans des conditions identiques, avec et sans polymérisation :

Tableau 4.2 : Comparaison du rendement avec et sans polymérisation suite à l'injection des réactifs dans le réacteur

Paramètres	Sans polymérisation	Avec polymérisation
Température	100 °C	100 °C
Temps de réaction	60 minutes	60 minutes
Dilution H ₂ SO ₄	Oui	Non
Débit de méthanol	2 ml/minute	2 ml/minute
Quantité de méthyle carbamate	0,018 mole	0,018 mole
Volume de H ₂ SO ₄	10 ml	10 ml
Rendement	59,9%	13,38%

La dilution de l'acide sulfurique, ayant un point d'ébullition d'environ 295 °C avec du méthanol, qui lui a un point d'ébullition de 64 °C, permet de réduire le temps de résidence du DMC dans le réacteur et donc de faciliter son entrainement par la vapeur. Tous ces facteurs permettent d'optimiser l'extraction du DMC de la zone réactive.

La première étude paramétrique faite sur le montage en continu a permis de déterminer la quantité optimale d'acide sulfurique requise dans le réacteur pour optimiser le rendement de la réaction. La figure 4.6 présente les résultats de l'étude paramétrique effectuée pour

déterminer l'impact du volume du catalyseur sur le rendement de production du diméthyle carbonate.

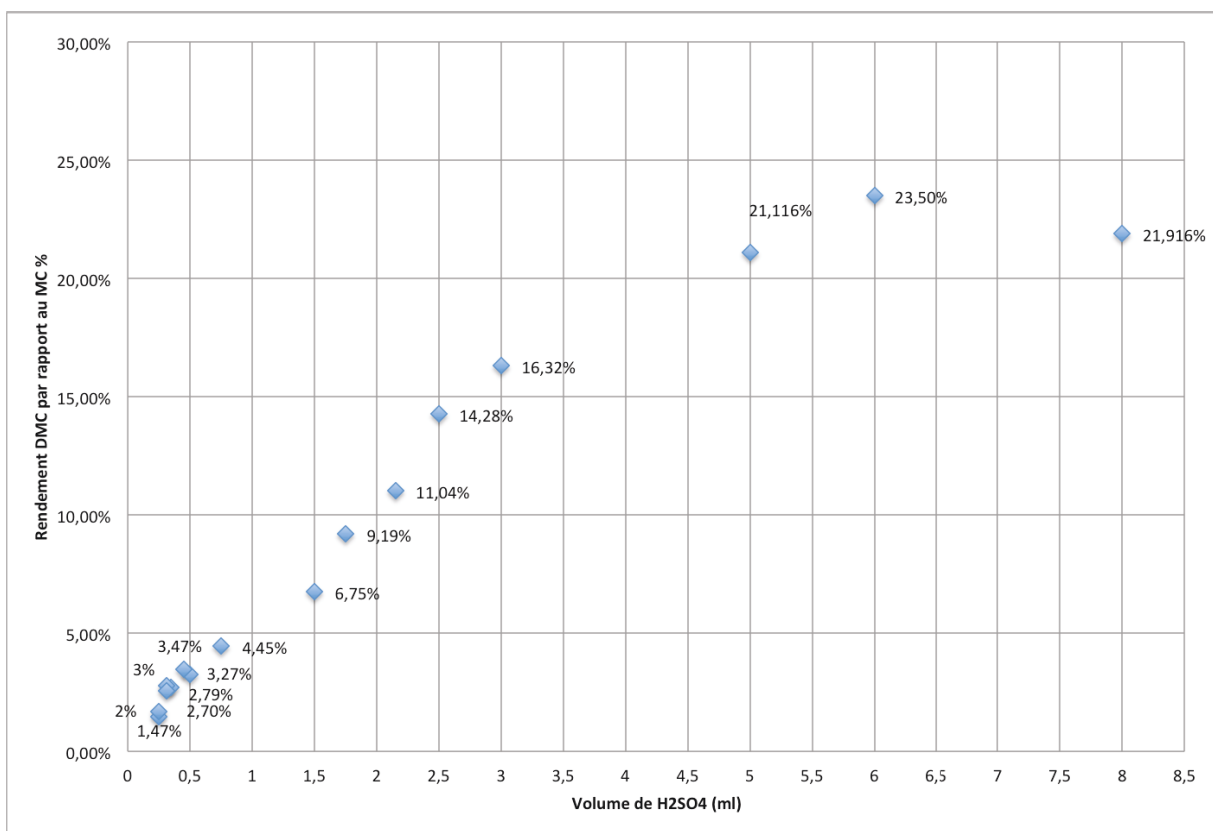


Figure 4.6: Rendement de la réaction selon le volume d'acide sulfurique avec un bas débit de méthanol : 0,4 ml/min, méthyle carbamate : 0,1 mole, température 100°C, pression atmosphérique, temps de réaction 85 minutes

Cette étude a permis de déterminer qu'entre 0,25 ml d'acide sulfurique et 3 ml d'acide sulfurique, le rendement augmente linéairement selon la quantité de catalyseur injecté dans le réacteur. Par la suite, au-delà de 3 ml, le rendement atteint un plateau. L'analyse des deux sections de ce graphique permet de conclure que dans la partie linéaire, le débit de méthanol utilisé pour l'entraînement à la vapeur est suffisant pour extraire le diméthyle carbonate produit dans la réaction, alors que dans la seconde section, l'entraînement à la vapeur ne permet pas de vaporiser complètement le DMC, permettant donc la formation de N-MMC dans le réacteur. Il est concevable d'avancer que dans le cas d'une extraction parfaite du produit d'intérêt, une extrapolation de la partie linéaire pourrait être faite.

La figure 4.7 transforme les données présentées dans la figure 4.6 en taux de production de diméthyle carbonate par volume de catalyseur par heure de réaction. Cet indice de production permet de faire un design préliminaire du réacteur lors de prévisions de la mise à l'échelle industrielle. Ceci donne des informations intéressantes, mais qui doivent être relativisées.

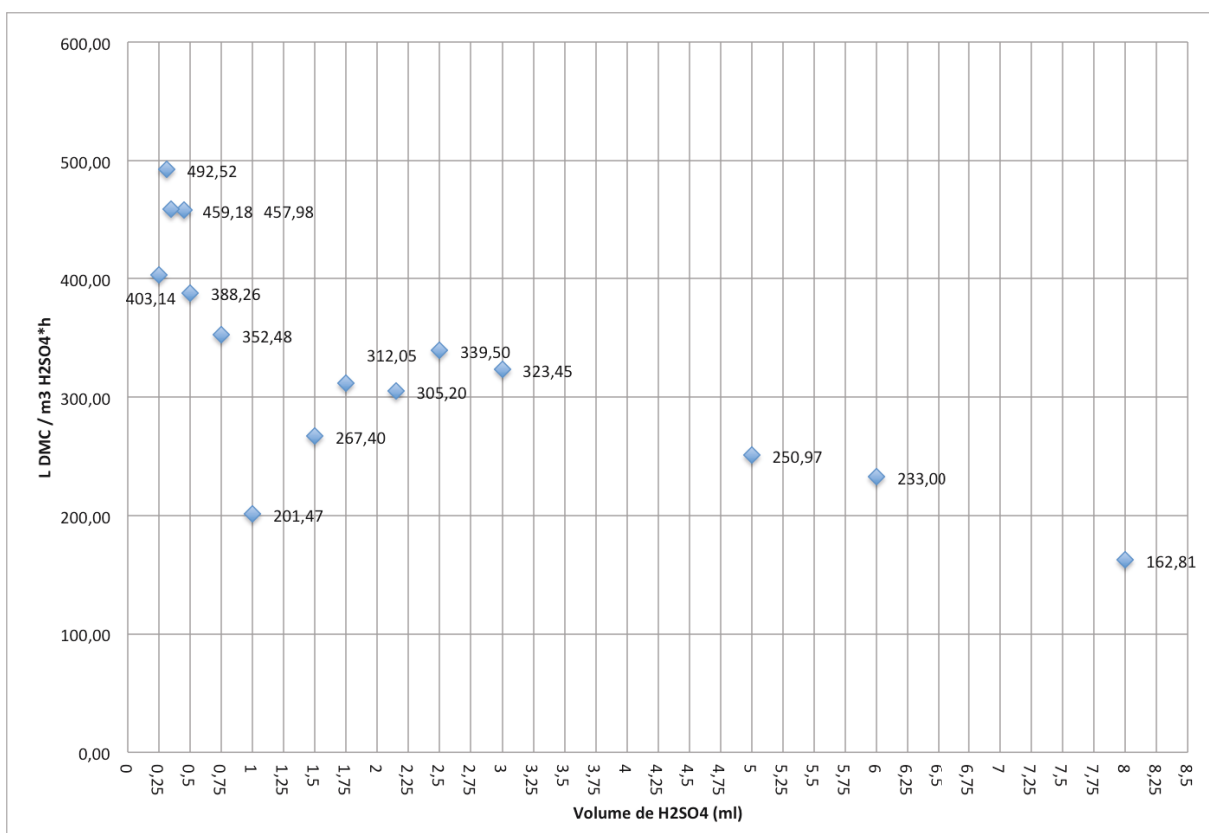


Figure 4.7: Taux de production par volume de catalyseur par heure, débit de méthanol :0,4 ml/min, méthyle carbamate : 0,1 mole, température 100°C, pression atmosphérique, temps de réaction 85 minutes

Il est possible de voir deux optimums présentés dans le graphique, l'un à 492,52 L DMC/ m³*h de H₂SO₄ et l'autre à 339,50 L DMC/ m³*h de H₂SO₄. À priori, il serait normal d'utiliser la configuration et les conditions opératoires du plus haut chiffre, mais en se référant à la figure 4.6, on observe que cet optimum de taux de production représente en fait uniquement un rendement par passe de 2,5%, alors que l'autre optimum permet d'atteindre un rendement de 14,28% par passe. Lors de la mise à l'échelle, il sera primordial de bien faire la distinction entre ces deux unités pour optimiser la performance et la production du réacteur.

Suite à l'étude paramétrique présentée dans les figures 4.6 et 4.7, différents tests sur les ratios et autres configurations de l'équipement ont été faits sans réel changement dans les rendements. De plus, le rendement entre la réaction batch et la réaction en continu ne montre pas d'augmentation significative. Pour pousser la réaction vers la production de diméthyle carbonate, le ratio entre le volume d'acide sulfurique et la masse de méthyle carbamate a été augmenté et le débit de méthanol permettant l'entraînement à la vapeur a été augmenté pour permettre l'éjection instantanée du produit d'intérêt.

La figure 4.8 présente les résultats de l'étude paramétrique effectuée avec deux différentes configurations en utilisant un grand débit de méthanol pour effectuer un entraînement à la vapeur. La configuration A alimente du méthanol dans un préchauffeur vaporisant le méthanol pour ensuite l'injecter dans le réacteur par un conduit de 6,35 mm de diamètre interne. La configuration B injecte le méthanol liquide directement dans le cœur du réacteur à l'aide d'un tuyau de Téflon de 0,5588 mm de diamètre interne, créant une haute vélocité à la sortie du tuyau et formant un jet se vaporisant rapidement dans le réacteur. La différence entre les deux configurations est marquée et se répercute dans les résultats, même si visuellement la fluidisation des réactifs dans le lit fixe de bille de verre est semblable.

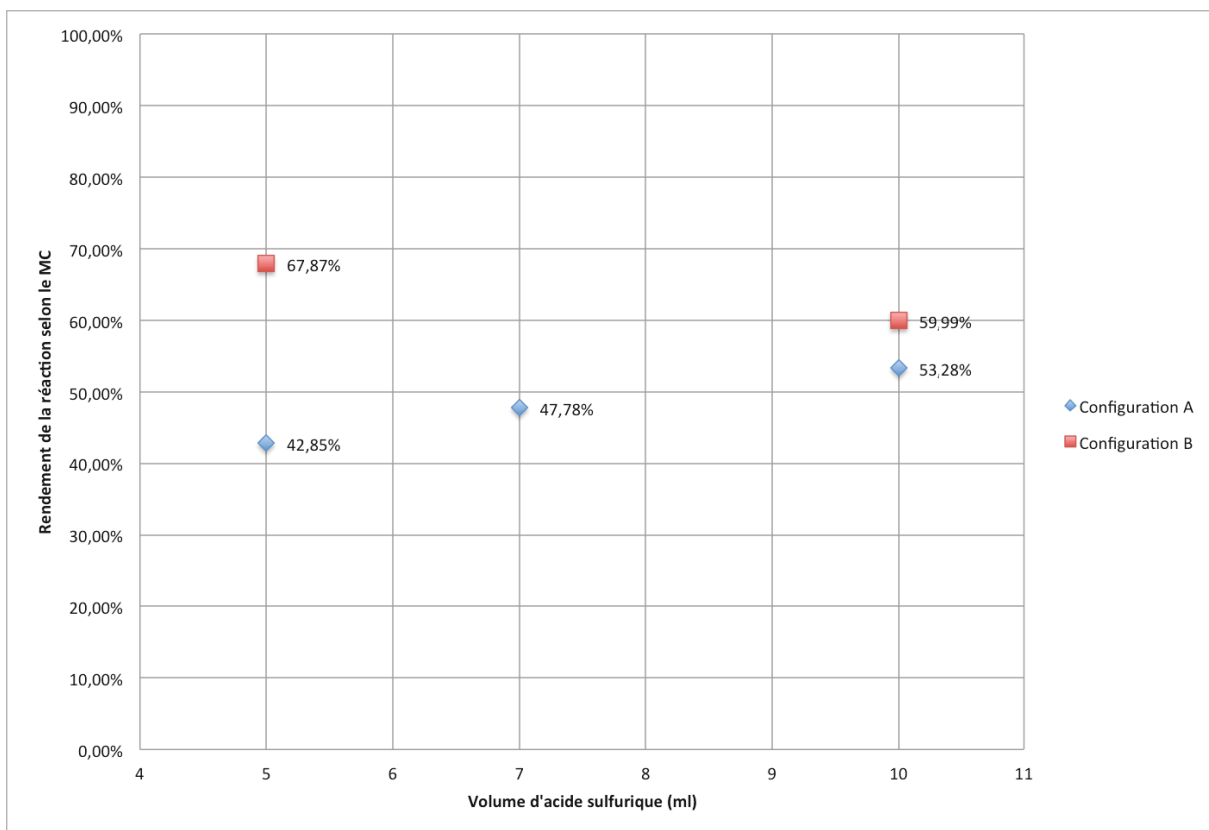


Figure 4.8: Rendement de la réaction selon le volume d'acide sulfurique avec un haut débit de méthanol : 3 ml/min, méthyle carbamate : 0,018 mole, température 100°C, pression atmosphérique, temps de réaction 60 minutes

La figure 4.8 démontre que de meilleurs rendements sont atteints en utilisant une injection de méthanol liquide dans le réacteur à haute vélocité. Il est possible, avec 5 ml, d'acide d'atteindre un rendement optimal de 67,8% alors qu'avec 10 ml d'acide sulfurique, les rendements se limitent à 59,99 %. Dans le cas de la configuration utilisant l'unité de préchauffage, il est possible d'atteindre un rendement optimal de 53,28 %, montrant que cette configuration n'est pas optimale comparativement à la configuration B et qu'une partie du produit d'intérêt est sans doute dégradé.

Le paramètre névralgique du procédé semble donc être l'éjection du DMC du cœur réactionnel et, dépendamment de la quantité de catalyseur, il est important d'ajuster le débit de méthanol pour maximiser le rendement. Typiquement, plus il y a de catalyseur, plus le rendement en DMC est grand, mais plus ce dernier est difficile à éjecter. Il est donc intéressant

de mettre sur un pied d'égalité les réactions faites avec un plus ou moins grand débit d'entraînement à la vapeur et c'est ce que la figure 4.9 permet de faire.

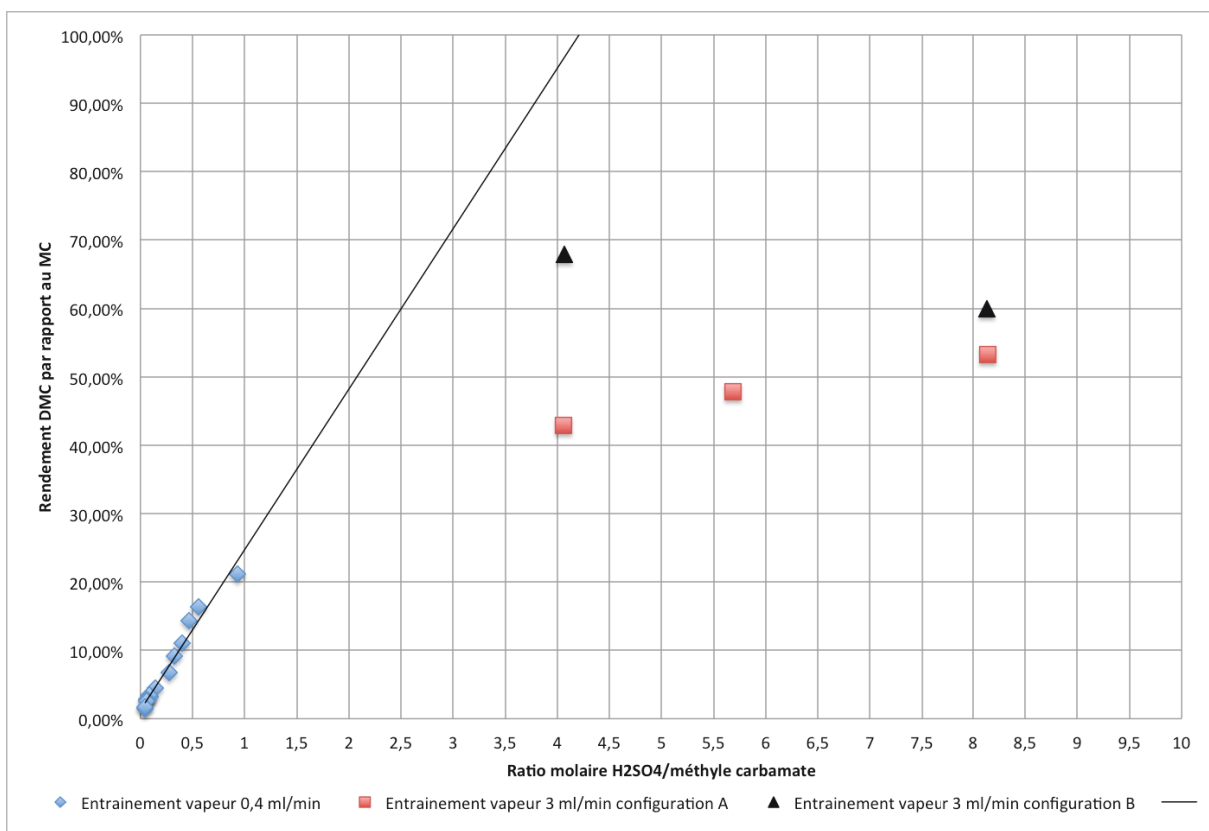


Figure 4.9: Comparaison des rendements entre le haut débit et le bas débit en terme de ratio molaire H₂SO₄ / méthyle carbamate par rapport au rendement atteint

La figure 4.9 montre le rendement selon le ratio molaire d'acide sulfurique et de méthyle carbamate. Les séries de données présentées montrent la section linéaire de l'étude paramétrique faite avec un débit de 0,4 ml/min de méthanol pour l'entraînement à la vapeur et montre également les résultats de l'étude paramétrique faite avec un débit de 3 ml/min de méthanol pour l'entraînement à la vapeur en utilisant les configurations A et B. Une droite de tendance a été tracée sur les données de l'étude paramétrique à bas débit montrant le cas représentant un entraînement à la vapeur optimal. La droite de tendance permet d'observer qu'au-delà d'un certain ratio, il devient moins avantageux d'augmenter la quantité de catalyseur selon les réactifs initiaux, soit au-delà d'un ratio de plus de 4,25. La droite permet également d'évaluer la qualité de l'entraînement à la vapeur, montrant que la configuration B est nettement plus performante que la configuration A et que l'optimum permettant un

rendement de 67,87 % peut encore être augmenté pour approcher la valeur prévue d'au-delà de 90% de rendement.

La figure 4.9 résume le travail fait et pose les frontières des prochaines étapes du projet de production de DMC par distillation réactive à pression atmosphérique. Les prochains tests effectués sur ce montage s'effectueront avec un ratio d'acide sulfurique et méthyle carbamate en dessous de 4,25. De plus, une étude des technologies existantes dans la littérature devra être faite pour déterminer quelles modifications pourraient être apportées pour optimiser l'entraînement à la vapeur. Voici différentes avenues qui pourront être testées pour l'optimisation du montage en continu :

- Diminution de la taille des billes de verre utilisée comme garnissage
- Augmentation du débit de méthanol alimenté dans le réacteur
- Diminuer la température de réaction
- Diminuer le diamètre interne du tuyau d'alimentation de méthanol (0,005-0,01 pouce)
- Faire la réaction sous vide avec une température plus faible
- Alimenter le méthanol en phase vapeur dans un tuyau de faible diamètre
- Alimenter le méthyle carbamate et l'acide sulfurique indépendamment dans le bas du réacteur à un débit égal au taux de production testé dans le présent projet

Suite aux tests effectués dans cette étude paramétrique, il est important de situer les rendements atteints par rapport à la littérature scientifique en ce qui a trait à la température et à la pression de réaction. Le tout est présenté dans la figure 4.10 alors que la figure 4.11 présente les mêmes résultats d'expérience, mais en comparant la pression d'opération au rendement atteint selon le catalyseur utilisé.

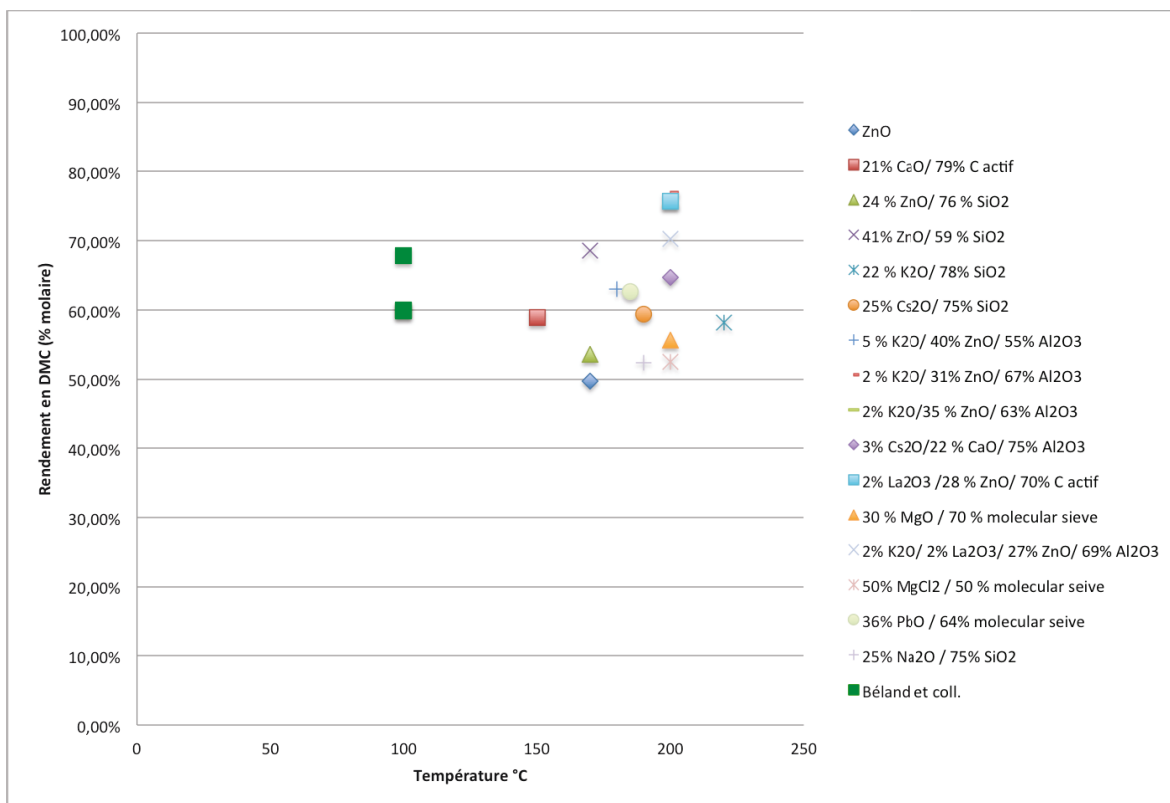


Figure 4.10: Comparaison des rendements atteints selon la température selon différents auteurs [13]

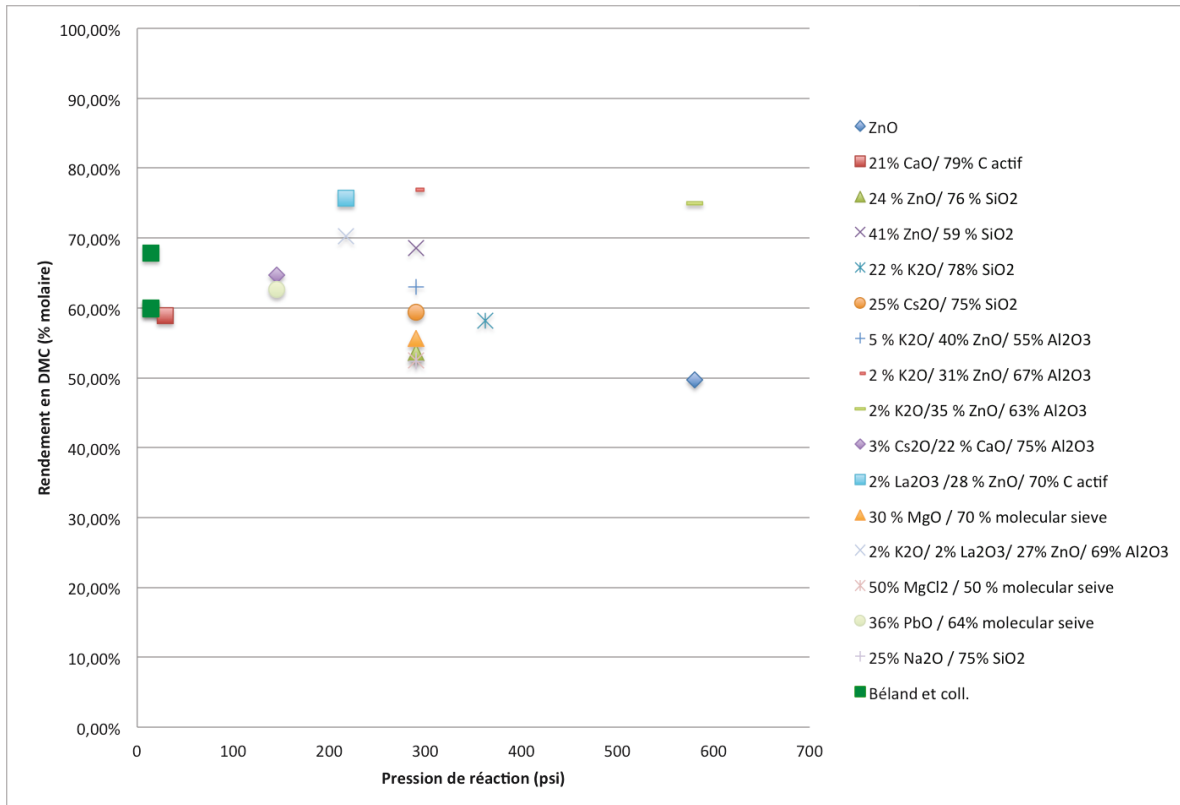


Figure 4.11: Comparaison des rendements atteints selon la pression selon différents auteurs [13]

Il est intéressant de noter que les résultats développés dans le présent projet permettent l'atteinte de rendements égaux ou supérieurs à ce qui est retrouvé dans la littérature, et cela, à une température de réaction d'environ cinquante degrés Celsius sous la température la plus basse rapportée dans la littérature. Il est également intéressant d'observer que la pression d'opération dans les tests effectués lors de ce projet est nettement inférieure à la majorité des pressions utilisées, tout en permettant l'atteinte de rendements semblables. Une pression atmosphérique dans le réacteur permet l'utilisation d'un réacteur nettement plus simple et moins cher à l'acquisition et une température plus faible facilite l'utilisation de chaleur résiduelle permettant l'installation d'une unité de production de DMC dans une usine existante.

De plus, l'ensemble des catalyseurs présentés dans la figure 4.10 et 4.11 provient de synthèses effectuées en laboratoire requérant l'utilisation d'équipement et de personnel spécialisé rendant le coût d'acquisition du catalyseur très onéreux. L'acide sulfurique est un réactif abondant et très abordable comparativement à des catalyseurs faits sur mesure. Les conditions opératoires couplées à l'utilisation d'un catalyseur très commun dans l'industrie chimique permettent de rendre le procédé de production du DMC nettement plus avantageux que les procédés retrouvés dans les brevets et dans la littérature.

Mis à part son action catalytique rapide et son bas prix, l'acide sulfurique montre une désactivation équimolaire à la production de diméthyle carbonate. Cette problématique peut diminuer la rentabilité du procédé, spécificité ne semblant pas être rencontrée immédiatement avec l'utilisation des autres catalyseurs présentés dans les figures 4.10 et 4.11. Afin de contrer cette problématique et en vue de régénérer le catalyseur, l'approche envisagée a été l'électrolyse membranaire pour laquelle les résultats sont présentés dans la prochaine section.

4.4 Étude paramétrique de régénération du catalyseur

Tel que rapporté précédemment, suivant la production du DMC, la molécule d'ammoniac éjectée se fixe sur l'acide sulfurique pour produire du bisulfate d'ammonium. Pour permettre de fermer les boucles de recyclage du procédé de production de diméthyle carbonate, une régénération du bisulfate d'ammonium est essentielle et selon les différents tests effectués, l'électrolyse semble être l'approche la plus économique permettant de remplir cette tâche. Cette section décrira en détail chacune des configurations testées lors des tests d'électrolyse, révélant leurs avantages et inconvénients. Le protocole opératoire qui a été développé pour rendre les tests reproductibles implique :

- Vider l'eau distillée d'entreposage
- Mesurer 40 ml de solution bisulfate d'ammonium pour la cuve positive et négative
- Amorcer les pompes et alimenter les deux caissons de la cellule d'électrolyse
- Brancher les bornes positives et négatives à l'alimentation en courant continu
- Ajuster les deux potentiomètres, voltage et ampérage, à zéro
- Démarrer l'appareil d'alimentation en courant continu
- Ajuster le potentiomètre du contrôle du voltage au $\frac{3}{4}$ de sa course
- Ajuster le voltage et l'ampérage à la puissance désirée avec le potentiomètre de l'ampérage et démarrer le chronomètre
- Après la réaction, arrêter l'appareil d'alimentation en courant continu
- Vider les réservoirs à tour de rôle dans un ballon jaugé de 100 ml
- Compléter le volume manquant avec de l'eau distillée
- Laisser la cellule d'électrolyse remplie d'eau distillée pour conserver l'humidité de la membrane

Les premiers tests d'électrolyse ont été effectués sans l'installation de la membrane pour déterminer la conductivité électrique d'une solution aqueuse et organique de bisulfate d'ammonium avec et sans membrane. Le tableau 4.3 résume l'influence des différentes configurations étudiées.

Tableau 4.3 : Comparaison de la résistance de l'électrolyte selon les différentes configurations

Membrane	Concentration (NH ₄ HSO ₄)	Résistance
Aucune	100,59 g/L (aqueux)	12 Ω
Aucune	16,02 g/L (Solubilité maximale dans le méthanol)	13,5 Ω
NAFION 324	100 g/L (aqueux)	13,5 Ω
Membrane International Anionique	100,10 g/L (aqueux)	13,5 Ω

Dans le cas de l'électrolyse aqueuse sans membrane, la résistance est 1,5 ohm plus faible qu'avec une électrolyse organique sans membrane ou avec une électrolyse membranaire quel que soit la membrane. Il est donc possible de caractériser la résistance induite par l'électrolyse membranaire. Il est à noter que la résistance de la solution organique peut être ajustée, comme pour toutes les solutions, en y ajoutant un volume connu d'acide sulfurique. Les tests effectués dans le présent projet de maîtrise n'ont pas été ajustés pour diminuer la quantité de paramètres effectués dans la brève étude paramétrique. La figure 4.12 présente le comportement des différentes espèces lors de l'électrolyse en milieu aqueux dans la cuve d'électrolyse. Un dégagement gazeux a été remarqué à l'anode et à la cathode qui qualitativement est plus grand à la cathode qu'à l'anode. Cette différence dans le volume de dégagement gazeux s'explique par la production d'ammoniac et d'hydrogène à la cathode comparativement au dégagement d'oxygène uniquement à l'anode. Lors des différents tests effectués, il a été possible de noter un faible changement de la concentration d'acide sulfurique avant et après l'électrolyse en faveur de la régénération de l'acide sulfurique. La génération semble optimale à une faible puissance, permettant de conclure que l'acide sulfurique perd ses protons au profit de la production d'hydrogène à haute puissance. Cette action de consommation de l'acide sulfurique pourrait être limitée en utilisant une membrane empêchant sa migration vers la cathode. D'autres tests d'électrolyse pourraient être faits pour limiter la dissociation de l'acide sulfurique selon la concentration de la solution. Il serait donc possible de limiter la migration des protons vers la cathode et donc d'optimiser la régénération d'acide sulfurique.

La figure 4.13 repose sur la même configuration que le système présenté à la figure 4.12, mais utilise une solution d'électrolyte complètement organique à base de méthanol. Cette configuration a été testée pour vérifier s'il était possible d'inclure directement l'effluent provenant de la sortie du réacteur de distillation réactive.

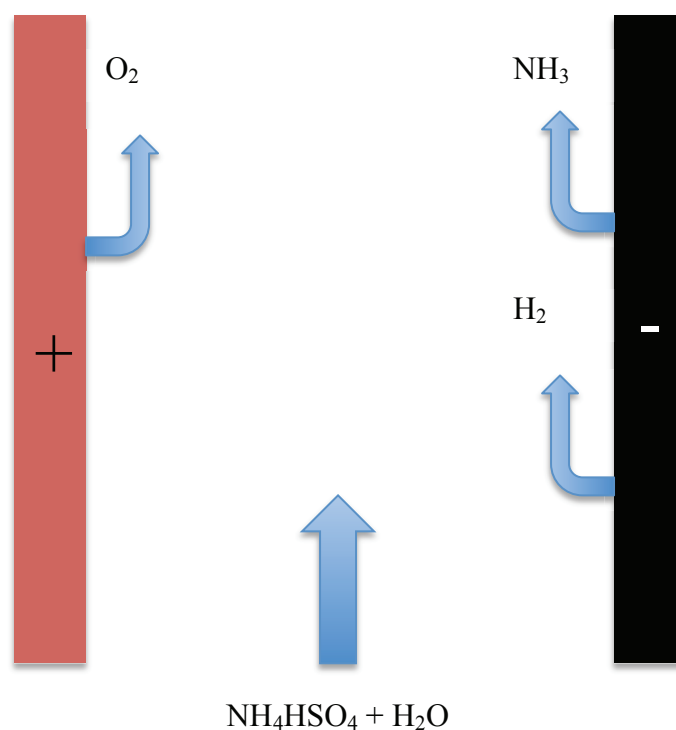


Figure 4.12: Schéma d'électrolyse de bisulfate d'ammonium en milieu aqueux

Ainsi, il serait donc possible de diminuer les coûts liés à la concentration de l'acide sulfurique en milieu aqueux en la régénérant directement dans le milieu réactionnel. Les premières observations ont montré qu'il y avait un dégagement gazeux uniquement à la cathode, expliquée par la nature du solvant. La production d'oxygène à l'anode lors de l'électrolyse aqueuse provient de l'électrolyse de l'eau et n'est pas présente dans l'électrolyse organique. En plus du dégagement gazeux à la cathode, il est possible d'observer le placage de solide blanc à la surface de la cathode. Ce placage provient de la combinaison de deux ions ammonium et de l'ion sulfate pour former ce solide insoluble dans le méthanol et fortement soluble dans l'eau. Même si une faible diminution du pH entre la solution mère et la solution post électrolyse a été notée, le placage du sulfate d'ammonium représente une préoccupation

importante, transformant le bisulfate d'ammonium en un produit encore plus stable et très difficilement régénérable en acide sulfurique. Il est probable qu'en ajoutant une membrane il sera possible d'éliminer la production de ce sel ne possédant pas un intérêt significatif dans le cadre du présent procédé.

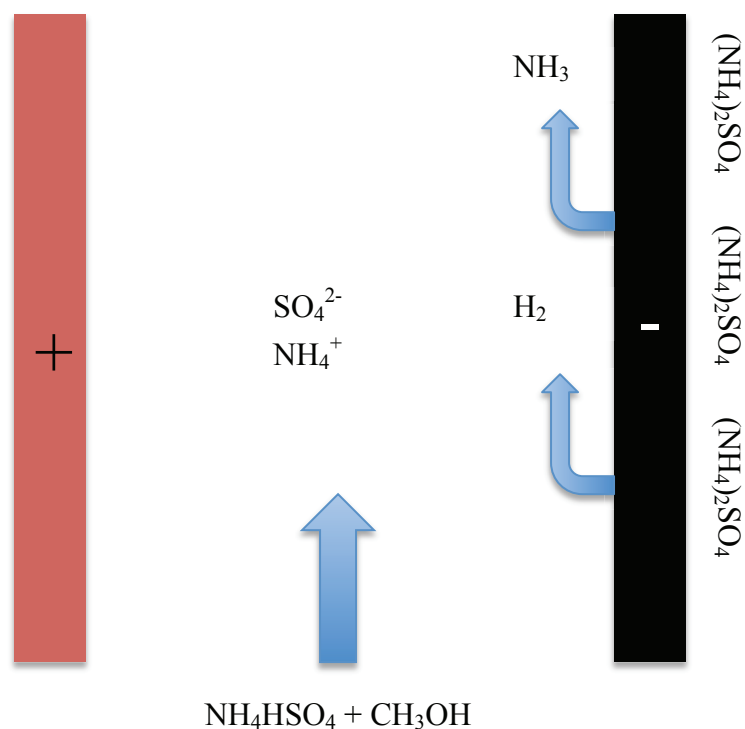


Figure 4.13: Schéma d'électrolyse de bisulfate d'ammonium en milieu organique

Suite aux tests d'électrolyse sans membrane, il a donc été possible de montrer une faible régénération du bisulfate d'ammonium en acide sulfurique. Ces tests ont également permis de découvrir une nouvelle problématique avec l'électrolyse organique. La figure 4.14 montre le comportement des espèces chimiques dans la cuve d'électrolyse membranaire utilisant une membrane NAFION 324, soit une membrane cationique. La production de gaz aux électrodes suit le même comportement que ce qui est retrouvé dans l'électrolyse aqueuse non membranaire. La différence majeure présente dans l'électrolyse membranaire aqueuse est la migration d'ions ammonium permettant la production d'ammoniac à la cathode. Il est important de noter que la solution de bisulfate d'ammonium présent dans la cuve cationique est uniquement utilisée comme électrolyte et que la concentration de cette solution n'est pas un paramètre de l'étude paramétrique. La solution de la cuve anionique se voit concentrée en acide sulfurique à chaque passe dans le caisson. La production d'oxygène à l'anode est signe de l'électrolyse de l'eau, mais également de la production de protons permettant de combler la

lacune créée par la migration de l'ion ammonium. La figure 4.15 présente les couts de régénération dans la cuve d'électrolyse membranaire cationique :

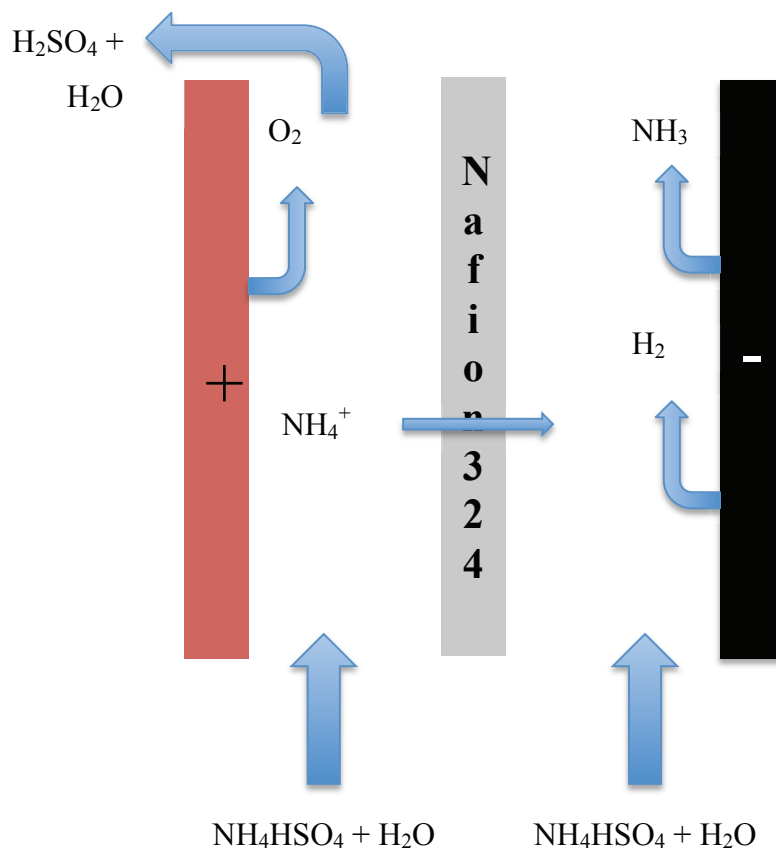


Figure 4.14: Schéma d'électrolyse membranaire de bisulfate d'ammonium en milieu aqueux

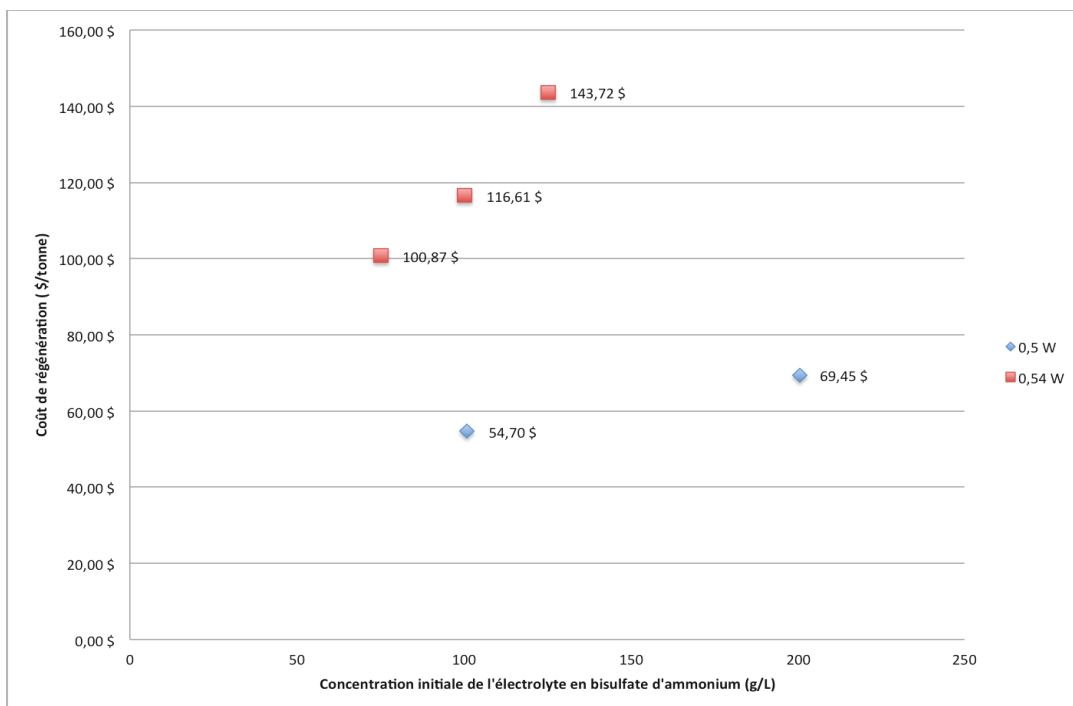


Figure 4.15: Coûts de régénération de l'acide sulfurique selon la concentration initiale de la solution de bisulfate d'ammonium

Ces résultats ont été obtenus en effectuant des électrolyses membranaires avec une heure de réaction et en calculant le coût de régénération avec un prix de 0,04\$/kWh pour l'électricité investie. Il est intéressant d'observer que dépendamment de la puissance appliquée aux bornes des électrodes, le coût de régénération par tonne est nettement influencé. Cette variation est expliquée par rapport au ratio de l'énergie investie pour la régénération du bisulfate d'ammonium à celle investie à l'électrolyse de l'eau. Une étude paramétrique complète effectuée avec des cuves d'électrolyses classiques devra être faite pour déterminer réellement quel est le coût de régénération optimisé.

Suite aux résultats présentés ci-dessus, il semblerait à priori possible d'effectuer la régénération du bisulfate d'ammonium en acide sulfurique et cela, nettement en dessous du prix de l'acide sulfurique. Cependant, le procédé comporte plusieurs lacunes qui doivent être améliorées pour permettre de diminuer les coûts de régénération. Premièrement, il serait intéressant de ne pas diluer l'effluent du réacteur pour l'alimenter directement dans la cuve d'électrolyse et d'effectuer la régénération telle quelle. Deuxièmement, dans le cas de l'électrolyse membranaire, l'acide sulfurique est régénéré exactement dans le même caisson où est alimentée la solution mère de bisulfate d'ammonium. Après l'atteinte d'une certaine

concentration d'acide dans le compartiment, celui-ci doit être envoyé à une unité séparant l'acide sulfurique, le bisulfate d'ammonium et l'eau. Il va sans dire que cette unité demandera de l'énergie supplémentaire qui pourrait être sauvée en configurant la cuve d'électrolyse différemment.

Suivant ce raisonnement, un fournisseur de membrane anionique et cationique (Membranes International inc) a été contacté pour obtenir des échantillons de membranes. Selon les informations recueillies auprès des fournisseurs, les membranes de Membranes International inc. (gel de polystyrène croisé avec du divinylbenzène) possèdent une plus grande résistance aux produits organiques présents dans le procédé et montrent un gonflement nettement moins important que les membranes NAFION (acide perfluorosulfonique renforcé de fibre de polytétrafluoroéthylène) dans un milieu de méthanol. L'utilisation de membrane anionique peut permettre d'éliminer la problématique de la séparation des espèces chimiques suite à l'électrolyse. Les anions qui passent à travers la membrane permettant la production d'acide sulfurique suite à la production de protons libres issues l'électrolyse de l'eau. La figure 4.16 montre en détail le parcours des espèces dans la cuve d'électrolyse membranaire anionique. Pour limiter les interactions entre les ions ammonium et les ions sulfate, une solution d'acide sulfurique est alimentée dans la cuve anodique. La solution devant être régénérée, la solution de bisulfate d'ammonium aqueuse, est alors alimentée dans la cuve cationique.

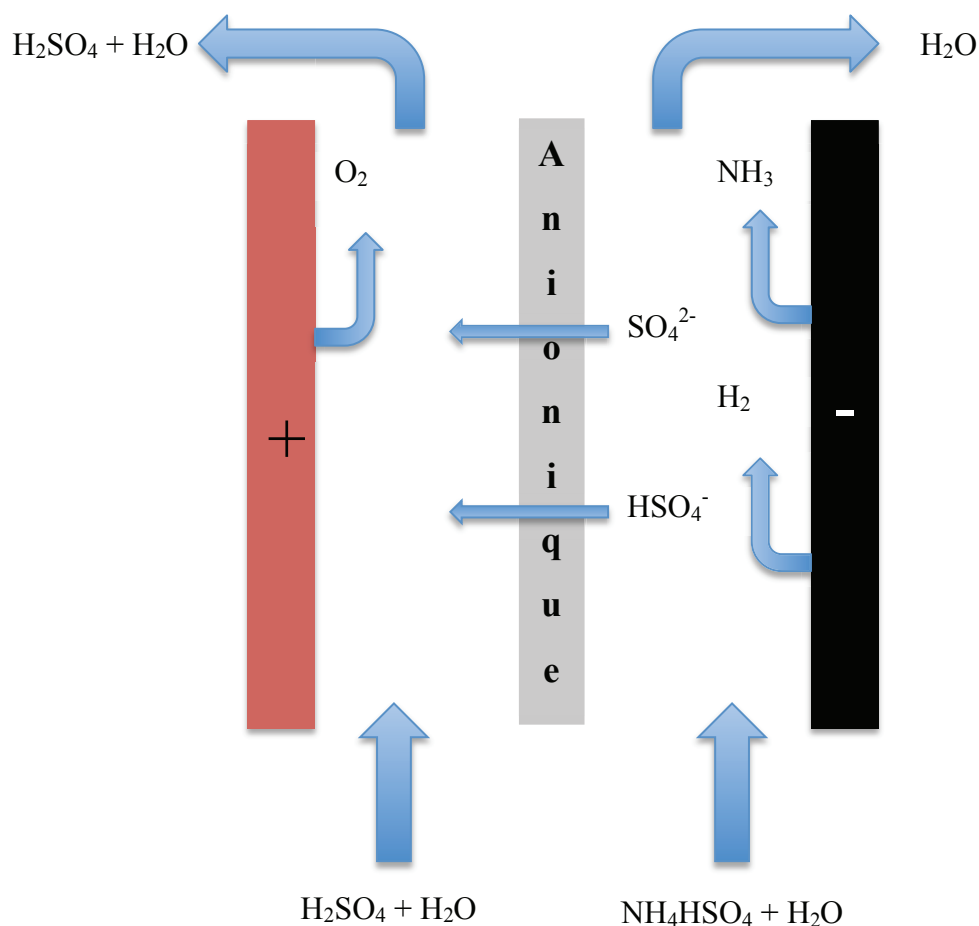


Figure 4.16: Schéma d'électrolyse membranaire de bisulfate d'ammonium en milieu organique

Les quelques tests préliminaires faits avec cette configuration ont montré qu'il y avait diminution de l'acidité à la fois dans la cuve cationique et dans la cuve anionique. Il a été aussi remarqué que la diminution dans la cuve cationique était quatre fois plus importante que dans la cuve anionique. L'hypothèse qui a été avancée pour expliquer cette diminution de l'acidité provient de l'électrolyse de l'eau sur la cathode. Suite à la production d'hydrogène gazeux, des ions hydroxydes sont libres en solution et neutralisent le bisulfate d'ammonium dans la cuve négative et après leur migration dans la cuve anionique, neutralise l'acide sulfurique. Comme les ions hydroxyde sont produits dans la cuve cationique, cela explique qu'il y ait une plus grande neutralisation dans ce caisson. La neutralisation de l'acide sulfurique dans la cuve anionique est limitée par la diffusion des ions hydroxyde et le taux de neutralisation dans la cuve anionique. Il est donc logique d'observer une moins grande neutralisation dans la cuve anionique que dans la cuve cationique. Cette configuration ne permet donc pas la régénération

du bisulfate d'ammonium en acide sulfurique, mais il serait possible d'utiliser la même configuration, mais avec des électrolytes différents.

La source problématique d'ion hydroxyde provient de la cuve cathodique étant aussi la cuve où le bisulfate d'ammonium entre dans l'unité. Quelques tests ont été effectués en alimentant une solution organique dans la cuve cathodique pour ainsi éliminer la production d'ion hydroxyde. Tout comme l'électrolyse organique sans membrane, une formation de sulfate d'ammonium a été observée sur la cathode montrant l'interaction entre l'ion sulfate et l'ion ammonium. D'autres tests devront être effectués avant de conclure que cette technique ne permet pas de régénérer le bisulfate d'ammonium économiquement, mais la formation du sulfate d'ammonium ne semble pas être en faveur de la régénération.

L'électrolyse avec une membrane cationique a prouvé sa viabilité économique en régénérant l'acide sulfurique en dessous de son prix de détail tout en permettant de valoriser l'ammoniac en ammoniac. Il reste tout de même des tests à effectuer pour permettre de bien caractériser cette électrolyse et par la suite de faire la mise à l'échelle. Voici une liste de différents essais qui devront être faits pour compléter la caractérisation de cette réaction.

- Étude paramétrique sur la concentration initiale de la solution de bisulfate d'ammonium
- Étude de l'impact de la quantité d'acide sulfurique sur la conductivité de l'électrolyte
- Étude de l'impact de la concentration dans la cuve cationique
- Étude sur la densité de courant appliquée aux électrodes
- Étude du rendement selon la quantité d'électrodes empilées
- Test de longévité des membranes NAFION
- Test avec les mêmes conditions, mais en utilisant la membrane cationique de Membrane Internationale Inc.

Les différents tests mentionnés ci-dessus ont pour but d'optimiser l'électrolyse membranaire aqueuse. Il reste qu'opérationnellement, il serait plus intéressant d'alimenter une solution complètement organique dans la cuve d'électrolyse et d'en sortir une solution appauvrie de bisulfate d'ammonium tout en concentrant la solution d'acide sulfurique dans la cuve anionique. La figure 4.17 montre une proposition d'empilement qui pourrait permettre de faire l'électrolyse membranaire semi-organique semi-aqueux.

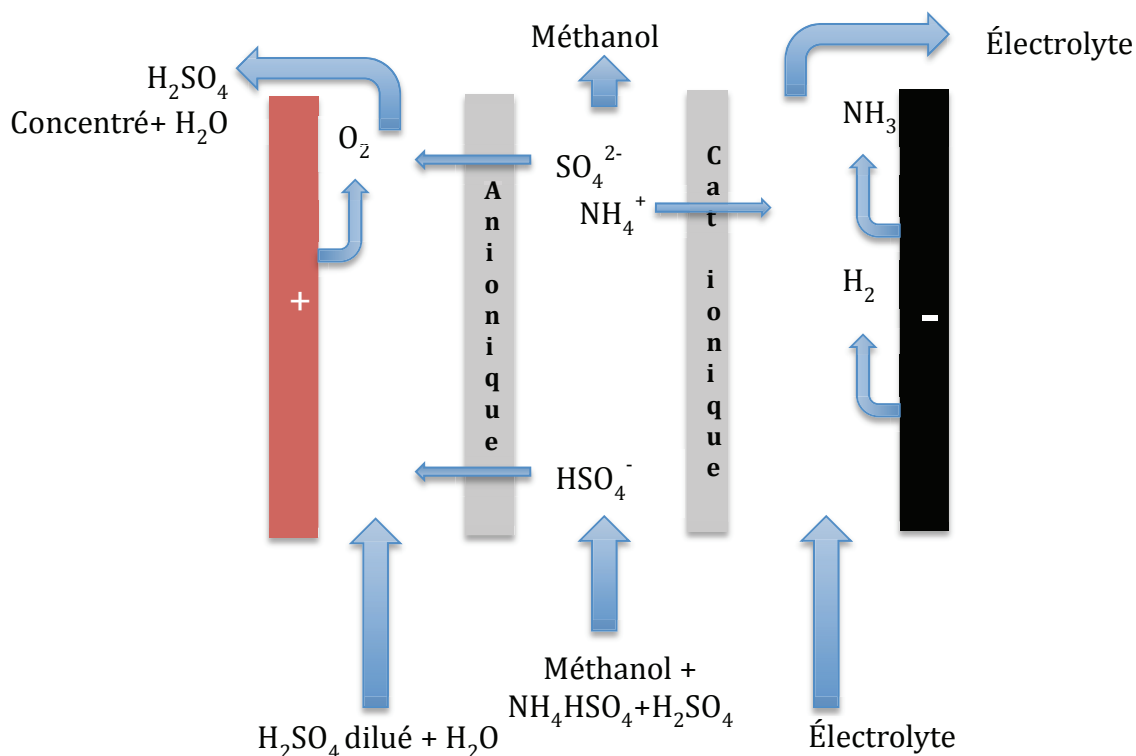


Figure 4.17: Schéma d'électrolyse membranaire anionique et cationique en milieu semi-aqueux et semi-organique

Cette cuve d'électrolyse est composée de trois caissons : l'anionique, le cationique et le neutre. La cuve anionique est alimentée d'une solution d'acide sulfurique dont la concentration augmente au fur et à mesure que les ions sulfate et sulfate d'hydrogène passent à travers la membrane anionique. Ces ions se voient transformés en acide sulfurique suite à l'électrolyse de l'eau produisant de l'oxygène et rendant disponible des protons en solution. La solution dans la cuve anionique est un simple électrolyte servant au passage des électrons et permet ainsi le passage de l'ammonium à travers la membrane cationique permettant le dégagement de l'ammoniac et de l'hydrogène. La cuve neutre est simplement la voie où le bisulfate d'ammonium entrera dans le procédé d'électrolyse en solution organique permettant à la fois de nettoyer le méthanol et de régénérer l'acide sulfurique.

L'avantage de cette configuration est qu'il n'y a pas de dilution pour rendre l'électrolyse aqueuse à partir de solution organique provenant du réacteur de production de diméthyle carbonate en continu et permet donc d'éviter une séparation post électrolyse. De plus, comme le caisson neutre est le caisson d'où partent tous les ions vers les caissons

anioniques et cationiques, le transfert d'eau vers la cuve neutre sera minimisé alors que du méthanol sera entraîné dans les deux caissons périphériques. Cette configuration d'empilement est à la fois un hybride entre l'électrolyse membranaire et l'électrodialyse membranaire, utilisant les avantages et rejetant les problèmes reliés à chacune de ces technologies.

4.5 Autres tests effectués hors des études paramétriques

Les différents tests effectués hors des études paramétriques dans chacun des réacteurs utilisés dans le présent projet de maîtrise seront ici exposés pour mieux encadrer les prochains étudiants qui travailleront sur ce projet s'il est continué. Une brève description et une explication des résultats obtenus permettront de justifier pourquoi certaines voies ont été privilégiées par rapport à d'autres.

1.1.2 Réacteur batch

Un réacteur d'acier inoxydable de grade 316 résistant à une pression d'au moins 600 psi et à une température de 200°C a été installé et instrumenté. Un agitateur extérieur muni d'un aimant permet d'entraîner le barreau magnétique à l'intérieur du réacteur, procurant une agitation constante à 600 rpm. Différents tests préliminaires ont été faits et ont montré qu'il serait avantageux d'installer un débitmètre massique pour contrôler le débit d'azote injecté dans le réacteur. Quelques tests ont été effectués pour déterminer quel débit de purge permet d'optimiser le plus le rendement de la réaction.

Il a été possible d'observer, comme le montre la figure 4.18, que le débit d'azote menant à un rendement optimal est de 375 ml/min, permettant ainsi de cibler le débit d'azote qui sera utilisé pour les prochaines études paramétriques. Un test remplaçant l'azote par du dioxyde de carbone a été fait dans le but de déterminer si la présence de CO₂ dans le réacteur inhibait la production de N-MMC. Le résultat de la réaction n'a toutefois pas permis de déterminer si la nature même du gaz de purge avait un impact sur la sélectivité de la réaction.

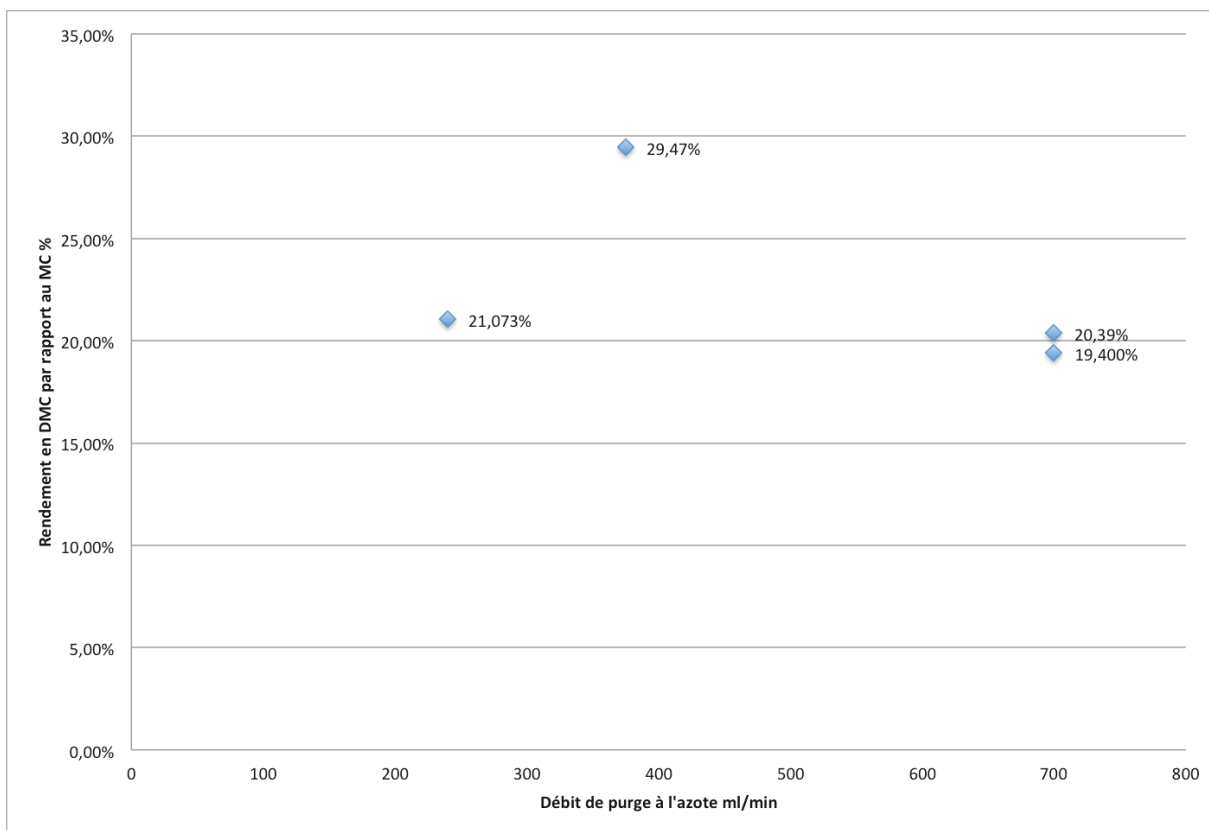


Figure 4.18: Variation du rendement selon le débit de purge d'azote; méthyle carbamate : 0,1 mole, méthanol : 2 moles, ZnCl_2 ; 15 mmoles, température : 180 °C, pression 435 psi

Après avoir fixé le débit de la purge d'azote à 375 ml/min, plusieurs tests ont été faits pour permettre d'atteindre un rendement avoisinant le rendement maximal de 33,6% rapporté dans la littérature en utilisant le ZnCl_2 comme catalyseur [2]. Il a donc été possible d'atteindre des rendements semblables tel que le montre le tableau 4.4 et donc de conclure que le montage assemblé est semblable au montage utilisé dans les articles de référence.

Tableau 4.4 : Comparaison des résultats obtenus par Zhao et coll. selon les tests effectués dans le présent projet de recherche [2]

	Rendement en DMC	Consommation MC
Zhao et coll. [2]	33,6 %	50,9 %
Béland et coll. 2012	29,5 %	54,8%

Cet exercice permet donc de comparer différents tests faits dans des conditions identiques par d'autres auteurs et donc d'évaluer l'effet d'un paramètre sur le rendement et la conversion de la production de diméthyle carbonate.

Lors des différents tests avec les acides de Brønsted, l'acide sulfurique a montré une activité catalytique significative. Le premier acide de Brønsted testé fut l'acide chlorhydrique et contrairement à l'acide sulfurique, il n'a pas montré une activité intéressante. En fait, chacune des réactions faites avec ce catalyseur a montré des rendements inférieurs à 0,35 %. L'optimum a été atteint après 15 minutes de réaction à 180 °C et 435 psi. Une des explications possibles à ces très bas rendements est la présence d'eau dans le réacteur provenant de l'acide chlorhydrique dégradant ainsi le méthyle carbamate en ammoniac et en dioxyde de carbone. Selon le brevet publié par Ryu et *coll.* [25], il y est expliqué que l'urée est convertie en dioxyde de carbone et en ammoniac en présence d'eau à des températures avoisinant les températures de réaction utilisées dans les réactions faites avec l'acide hydrochlorique. Le même mécanisme peut-être présent, expliquant les faibles rendements de la réaction. Pour ces raisons, les réactions avec l'acide chlorhydrique ont été interrompues.

Les derniers tests effectués hors des études paramétriques ont été faits avec trois derniers catalyseurs, soit avec du chlorure de cuivre, de la faujasite et du méthoxyde de sodium. Respectivement, les rendements maximaux atteints avec ces catalyseurs sont de 5,26 %, de 0,34% et de 11,05 %, montrant que leur activité catalytique ne permettait pas leur utilisation dans un procédé industriel viable.

Les différents tests effectués hors des études paramétriques ont permis de mieux cerner les paramètres et les catalyseurs à tester dans les études paramétriques. Ceci a donc diminué le nombre de variables et a donc contribué à réduire la quantité de tests à effectuer.

La figure 5.1 montre le schéma du procédé industriel proposé qui se divise en cinq sections distinctes : 1) production du méthyle carbamate, 2) production du diméthyle carbamate, 3) régénération de l'acide sulfurique, 4) production de l'ammoniaque et 5) purification du diméthyle carbonate. De ces cinq sections, quatre ont été testées en laboratoire en détail ou sommairement selon les informations désirées. Le schéma peut être expliqué comme suit : l'urée en pastille solide est alimentée dans un convoyeur à vis sans fin instrumenté à une cuve de mélange également alimenté par un écoulement de méthanol contrôlé par une pompe doseuse. Suite à la solubilisation de l'urée dans le méthanol, la solution est alimentée dans un des deux réacteurs batch qui, lorsque rempli, est purgé par de l'azote pour éliminer l'air présent dans le réacteur. La pression et la température sont amenées à la valeur désirée pendant un temps suffisant pour convertir l'ensemble (96%) de l'urée en méthyle carbamate dans une réaction non catalysée. On peut illustrer ces deux réacteurs batch comme des préchauffeurs pressurisés avant le réacteur de production de diméthyle carbonate. Lorsque la production de méthyle carbamate est à terme, une valve de contrôle vide progressivement le contenu du réacteur pendant que l'autre réacteur se voit chargé d'urée et de méthanol frais. La valve de contrôle vide donc le contenu du réacteur dans un réservoir d'expansion permettant la séparation partielle du méthanol présent en excès dans le réacteur batch. Deux pompes doseuses alimentent les bons ratios de méthyle carbamate et de méthanol tandis qu'une troisième pompe doseuse alimente le bon débit d'acide sulfurique dans le réacteur de distillation réactive atmosphérique avec entrainement à la vapeur. Le cœur du réacteur est garni pour permettre une bonne diffusion du méthanol gazeux et pour ainsi effectuer un entrainement efficace du diméthyle carbonate. Dès sa production, le diméthyle carbonate est éjecté du réacteur sous forme vapeur pour ensuite être condensé dans un réservoir fermé. Ce réservoir de produit alimente ensuite l'unité de purification du diméthyle carbonate, qui n'a pas été analysé dans le présent projet puisque la purification du produit ne figure pas dans les objectifs du projet de maîtrise. Les produits liquides provenant du réacteur de production de diméthyle carbonate sont majoritairement composés de méthanol, d'acide sulfurique, de bisulfate d'ammonium, de méthyle carbamate et de trace de diméthyle carbonate. Ces produits sont alimentés dans la cuve anodique de la cellule d'électrolyse membranaire où une quantité d'eau connue y est mélangée comme apport de proton permettant la régénération du bisulfate d'ammonium. L'écoulement concentré de la cuve

d'électrolyse est ensuite alimenté dans l'unité de purification de l'acide sulfurique où non seulement l'acide sulfurique est concentré, mais où les produits autres que l'eau sont récupérés et réinjectés dans le procédé. L'acide sulfurique concentré est donc alimenté dans le réservoir d'acide situé avant le réacteur en continu. Suite à la production de méthyle carbamate et à la régénération de l'acide sulfurique, un courant d'ammoniac gazeux est produit et alimenté dans des tours d'absorption permettant la production d'ammoniaque 28% qui est par la suite vendu comme sous produit. Ce schéma de procédé permet d'avoir comme intrant de l'urée et du méthanol et comme extrant du diméthyle carbonate et de l'ammoniaque.

1.1.1 Dépenses d'exploitation du procédé

Dans le but de faire la vérification de la viabilité du procédé proposé, une étude des dépenses d'exploitation a été faite pour évaluer et quantifier les différentes améliorations faites au procédé. Le calcul de la quantité d'énergie consommée pour chaque opération a été fait en fonction de l'énergie demandée pour la montée en température de chacun des constituants d'un écoulement en y ajoutant l'énergie de vaporisation, le cas échéant. L'énergie de formation des deux réactions étudiées dans le présent projet, soit la formation de méthyle carbamate à partir d'urée et la formation de diméthyle carbonate à partir de méthyle carbamate, a également été ajoutée dans le calcul de la consommation énergétique. À chacune des sections, la température initiale des produits a été posée à la température ambiante pour évaluer les coûts énergétiques maximaux, donc sans réutiliser la chaleur résiduelle de la section précédente. Dans le cas de la régénération par électrolyse membranaire, un indice de régénération en kWh par tonne a été calculé directement des tests effectués en laboratoire et incorporé dans le calcul. De plus, la purification de l'acide sulfurique a été prise en compte en calculant la quantité d'énergie nécessaire pour la montée en température et la vaporisation des différents constituants présents dans l'écoulement. Le tableau 5.1 résume les coûts des différents réactifs et le coût énergétique utilisé dans l'analyse du coût de production.

Tableau 5.1: Prix des produits et des réactifs utilisés dans le calcul du cout d'opération

Produits ou réactifs	Prix [14]
Urée	300 \$/tonne
Méthanol	360 \$/tonne
Acide sulfurique	330 \$/tonne
Ammoniaque 28% wt	350 \$/tonne
Diméthyle carbonate	1100 \$/tonne

Mis à part le prix des matières premières et des produits provenant du procédé différentes hypothèses ont été faites pour permettre le calcul du cout de production du diméthyle carbonate :

- Le cout de l'énergie électrique est de 0,04\$ / kWh
- Les produits ont un temps de résidence de 60 min en une passe dans le réacteur de distillation réactive
- 95% des produits non réagi sont récupérés, le reste est considéré perdu
- Le rendement dans le réacteur de production de méthyle carbamate est de 69,75%, rendement maximal atteint en laboratoire
- Le rendement dans le réacteur de production de diméthyle carbonate est de 43,3%, rendement typique atteint dans le réacteur

Ces hypothèses ont donc permis de calculer le cout de production de chacune des sections pour permettre de produire le tableau 5.1, montrant qu'au total, il est rentable de produire du diméthyle carbonate à partir d'urée et de méthanol.

Tableau 5.2 : Cout de production du diméthyle carbonate selon les hypothèses proposées

Section	Cout énergétique	Cout matière première	Total	
Production du méthyle carbamate	2,14 \$	422,28 \$	424,41 \$	\$ /tonne de MC
Production du DMC	25,93 \$	710,12 \$	736,05 \$	\$ / tonne de DMC
Régénération de l'acide sulfurique	156,14 \$	-	156,14 \$	\$ / tonne de DMC
		Sous total	892,19 \$	\$ / tonne de DMC
Production d'ammoniaque 28%	-	(472,68) \$	(472,68) \$	\$ / tonne de DMC
		Grand total	419,51 \$	\$ / tonne de DMC

En effet, comme le tableau 5.1 le montre, le prix de vente sur le marché du diméthyle carbonate avoisine 1100 \$ par tonne [14], montrant que même sans la vente d’ammoniaque, il serait possible d’utiliser cette voie pour recycler du dioxyde de carbone en un solvant vert utile dans plusieurs domaines. En incluant la vente de l’ammoniaque, le procédé devient un procédé rentable et intéressant pour le développement industriel. Il est à noter que l’analyse économique a été faite avec les rendements atteints en laboratoire et que dans la section de production de méthyle carbamate le rendement maximal atteint est de 69,75% alors que le rendement maximal atteint par Wang et *coll.* [10] est de 94 %. De plus, dans la section de production de diméthyle carbonate le rendement utilisé dans le calcul est de 43,3 % alors que le maximum atteint en laboratoire est de 67%. Le rendement dans la section de production de diméthyle carbonate a été choisi ainsi pour montrer la viabilité du procédé même dans des conditions loin d’être optimales. Tel que mentionné précédemment, il reste à optimiser l’entraînement à la vapeur dans le réacteur de distillation réactive pour éjecter rapidement le produit d’intérêt de la zone réactive, optimisant donc le rendement de la réaction.

5.2 Procédé industriel futur

Tel que présenté dans la section 4.4, beaucoup de tests doivent être effectués pour compléter la régénération du catalyseur et trouver les paramètres optimaux. Dans le cas où l'électrolyse semi-organique et semi-aqueuse prouverait sa performance, un remaniement des opérations unitaires dans la section de régénération du catalyseur devra être fait, permettant de réduire la quantité d'opérations de séparation et purification, réduisant ainsi les couts de production du diméthyle carbonate.

6 Conclusion

Suite aux travaux de recherche effectués dans le cadre de ce projet, il a été possible d'atteindre un rendement de production de diméthyle carbonate de 67% dans le réacteur de distillation réactive atmosphérique en continu et donc de remplir les livrables présentés dans la problématique exigeant un rendement de plus de 50 %. Dans la foulée menant au développement du réacteur de distillation réactive atmosphérique, un réacteur batch a été construit selon les spécifications retrouvées dans la littérature pour ensuite permettre de répliquer les rendements optimaux atteints avec le chlorure de zinc. Ces tests ont permis de confirmer que le montage construit en laboratoire est comparable à ceux qui se retrouvent dans la littérature et donc de débiter les tests préliminaires permettant de déterminer les variables étudiés dans l'étude paramétrique. Suite à ces tests, l'étude paramétrique a eu lieu permettant de tester différents catalyseurs acides ayant une acidité de Lewis et donc par la suite tester certains acides de Brønsted permettant de sélectionner l'acide sulfurique comme catalyseur à utiliser dans le réacteur de distillation atmosphérique en continu. En effet, le rendement après quinze minutes de réaction était semblable aux rendements retrouvés avec les acides de Lewis testés, mais en permettant d'atteindre une sélectivité presque stœchiométrique vers le DMC.

Suite aux différents tests effectués dans le réacteur batch, un réacteur de distillation réactive en continu a été conçu, assemblé et opéré via différents tests préliminaires afin de vérifier les différentes fonctionnalités présentes dans le design. Tout comme dans le réacteur batch, des tests préliminaires ont été faits pour déterminer quels paramètres ont été étudiés dans le réacteur en continu. L'étude paramétrique sur la quantité de catalyseur par rapport au rendement a été faite en utilisant en premier temps, un ratio catalyseur sur la quantité de méthyle carbamate plus faible combiner avec un bas débit d'entraînement à la vapeur permettant d'obtenir un graphique en deux sections, l'une linéaire et l'autre asymptotique. En augmentant le ratio de catalyseur sur la quantité de méthyle carbamate et en augmentant le débit d'entraînement à la vapeur, il a été possible d'augmenter significativement le rendement de la réaction pour atteindre un optimum de 67 %. L'optimisation au-delà de cette valeur n'a pas été faite comme il était primordial de développer une technique de régénération de l'acide sulfurique désactivé. Suite aux différents tests non concluants ou non applicables industriellement, quelques tests préliminaires ont été faits pour déterminer que l'électrolyse

membranaire permet la régénération de l'acide sulfurique nettement en dessous du prix de vente de l'acide sulfurique.

Il a également été possible de faire l'analyse économique du procédé en débutant par la réalisation du schéma du procédé industriel proposé et donc de déterminer la demande énergétique, opérationnelle et de produit de base de chacune des sections. Après avoir inclus les rendements et les conditions opératoires testés en laboratoire, il a été possible de déterminer le prix des matières premières selon les tendances générales du marché du secteur des commodités (biocarburants exclus) et donc de produire un rapport montrant le cout de production à la fois selon les matières premières et selon l'énergie investie pour la production du diméthyle carbonate. Ces calculs d'OPEX permettent de conclure que la production de diméthyle carbonate, par le procédé développé dans ce projet, pourrait le rendre commercialement intéressant. La validation de la viabilité économique à l'échelle pilote et démonstration est donc recommandée

7 Perspectives

Le présent projet de maitrise visait à valider l'ensemble des opérations unitaires menant à la production du diméthyle carbonate à partir d'urée, le vecteur chimique permettant la valorisation du dioxyde de carbone. Dans chacune des sous sections, une liste des différents tests à effectuer a été dressée. Ces listes ont été faites dans le but de guider les prochains étudiants qui travailleront à affiner le travail, de trouver de meilleurs conditions opératoires visant la production du DMC à un cout le plus bas possible permettant son utilisation comme produit de commodité et comme biocarburant.

8 Références

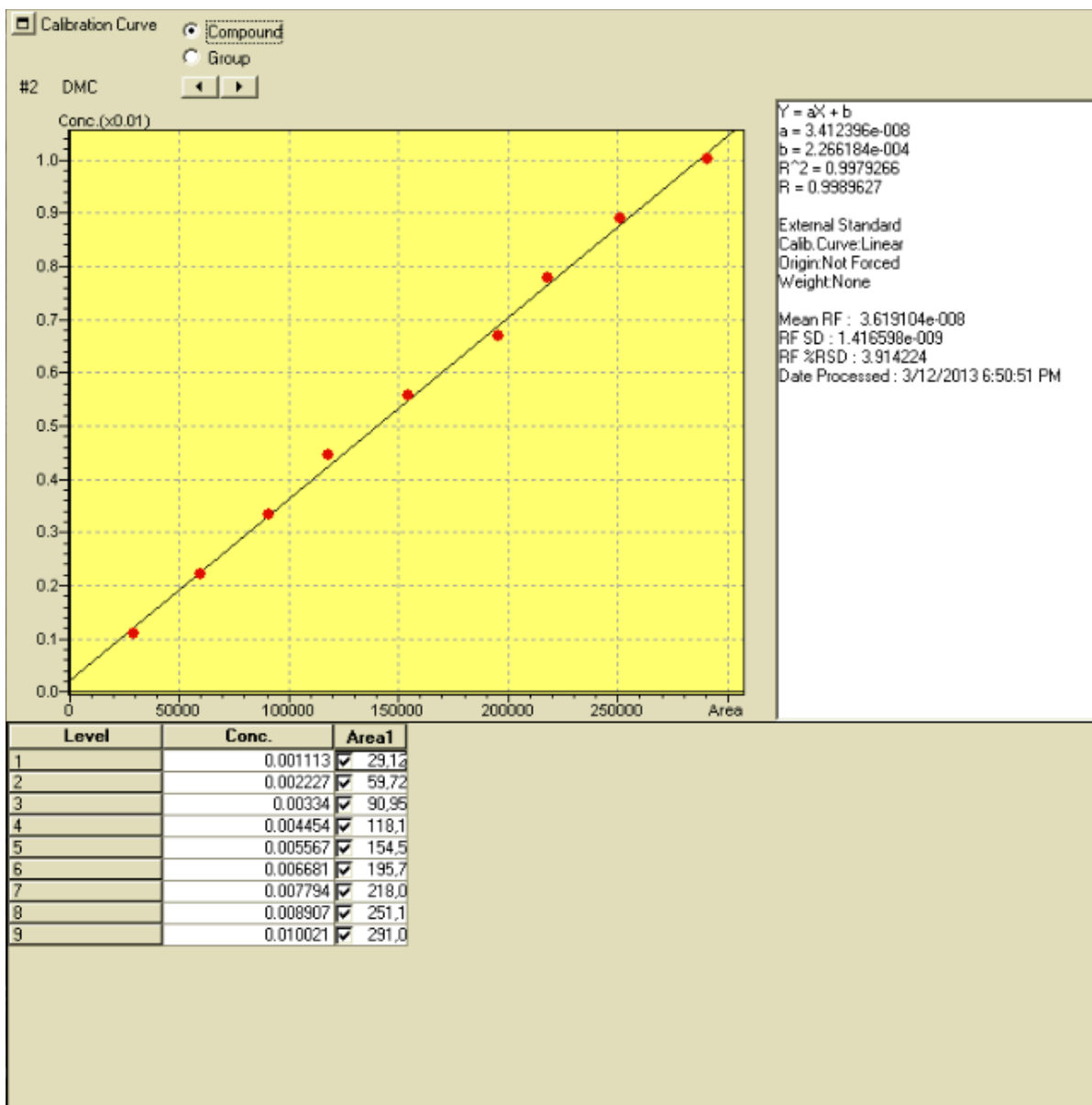
- [1] Pacheco, M. A. et Marshall, C. L. (1997). Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. *Energy & Fuels*, volume 11, numéro 1, p. 2-29.
- [2] Zhao, W., Wang, F., Peng, W., Zhao, N., Li, J., Xiao, F., Wei, W. et Sun, Y. (2008). Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methyl Carbamate and Methanol with Zinc Compounds as Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volume 47, numéro 16, p. 5913-5917.
- [3] Bellona (09/10/2007). Bellona. <http://www.bellona.org/factsheets/1191913555.13> (page consultée 8 août 2013)
- [4] B. Mitchell, J. Van Ham. (2008). *Canada's CO₂ capture & storage technology roadmap* CANMET energy technology center, Alberta, Canada
- [5] Gabriele Centi, Siglinda Perathoner (2009). Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, *Catalysis Today* 148 (2009) 191–205
- [6] Shota Atsumi, Wendy Higashide & James C Liao, (2009). Direct photosynthetic recycling of carbon dioxide to isobutyraldehyde. *Nature Biotechnology* volume 27 number 12, 1177-1182
- [7] George A. Olah,* Alain Goeppert, and G. K. Surya Prakash, (2008) Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. American Chemical Society, Loker Hydrocarbon Research Institute and Department of Chemistry, UniVersity of Southern California, UniVersity Park, Los Angeles, California 90089-1661
- [8] International DME association, (2010) IDA Fact Sheet DME/LPG Blends, International DME association

- [9] T. Sakakura, J-C Choi H. Yasuda (2007). Transformation of Carbon. Dioxide National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Chem. Rev. 2007, 107, 2365-2387
- [10] Wang, M., Zhao, N., Wei et Sun, Y. (2005). Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol over ZnO. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volume 44, numéro 19, p. 7596-7599.
- [11] Wang, M., Wang, H., Zhao, N., Wei, W. et Sun, Y. (2006). Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over solid base catalysts. *Catalysis Communications*, volume 7, numéro 1, p. 6-10.
- [12] Wang, D., Zhang, X., Gao, Y., Xiao, F., Wei, W. et Sun, Y. (2010). Synthesis of dimethyl carbonate from methyl carbamate and methanol over lanthanum compounds. *Fuel Processing Technology*, volume 91, numéro 9, p. 1081-1086.
- [13] Yuhua Sun, W. W. (2005). *Brevet n° US 7,271,120 B2*. United States of America.
- [14] Alibaba (1999-2013). Alibaba. <http://www.alibaba.com/> (page consultée 8 août 2013)
- [15] Wang, M., Wang, H., Zhao, N., Wei et Sun, Y. (2007). High-Yield Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol Using a Catalytic Distillation Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volume 46, numéro 9, p. 2683-2687.
- [16] Lin, H., Yang, B., Sun, J., Wang, X. et Wang, D. (2004). Kinetics studies for the synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol. *Chemical Engineering Journal*, volume 103, numéro 1-3, p. 21-27.
- [17] Sun, J., Yang, B., Wang, X., Wang, D. et Lin, H. (2005). Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol using polyphosphoric acid as catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, volume 239, numéro 1-2, p. 82-86.

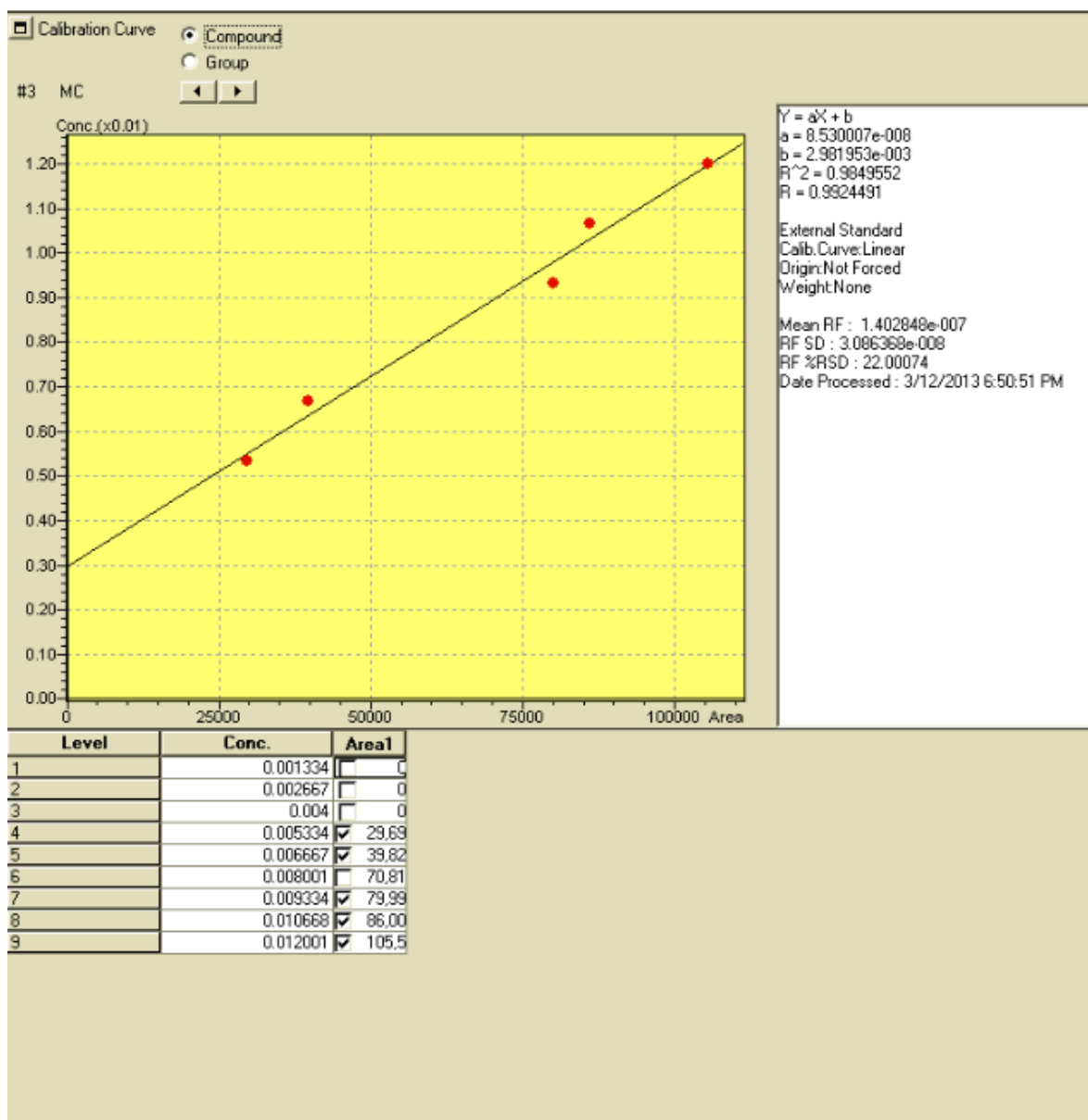
- [18] Wang, H., Wang, M., Zhao, W., Wei, W. et Sun, Y. (2010). *Reaction of zinc oxide with urea and its role in urea methanolysis*. Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+Business Media B.V., Formerly Kluwer Academic Publishers B.V., p 381-389
- [19] Wang, D., Zhang, X., Gao, Y., Xiao, F., Wei, W. et Sun, Y. (2010). Zn/Fe mixed oxide: Heterogeneous catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate from methyl carbamate and methanol. *Catalysis Communications*, volume 11, numéro 5, p. 430-433.
- [20] Wang, D., Zhang, X., Zhao, W., Peng, W., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W. et Sun, Y. (2010). Synthesis of dimethyl carbonate from methyl carbamate and methanol catalyzed by mixed oxides from hydrotalcite-like compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, volume 71, numéro 4, p. 427-430.
- [21] Wang, F., Li, J., Zhao, W., Xiao, F., Wei et Sun, Y. (2007). Modeling of the Catalytic Distillation Process for the Synthesis of Dimethyl Carbonate by Urea Methanolysis Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volume 46, numéro 26, p. 8972-8979.
- [22] Yoshiki, I., Yutaka, F., Keiichi, T. et Kaoru, F. (2002). Selective Conversion of Carbon Dioxide and Methanol to Dimethyl Carbonate Using Phosphoric Acid-Modified Zirconia Catalysts. *CO₂ Conversion and Utilization*. American Chemical Society, p. 71-84.
- [23] Eta, V., Mäki-Arvela, P., Leino, A., Kordas, K., Salmi, T., Murzin, D. Y. et Mikkola, J. (2010). Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide: Circumventing Thermodynamic Limitations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volume 49, numéro 20, p. 9609-9617.
- [24] Hansen, T. O. (2004). *Brevet n° US 2004/0234441 A1*. United States of America.
- [25] Ryu J.Y., Gelbein A. P. (2008) *Brevet n° US7314947 B2*, United States of America

ANNEXE A : COURBES DE CALIBRATION

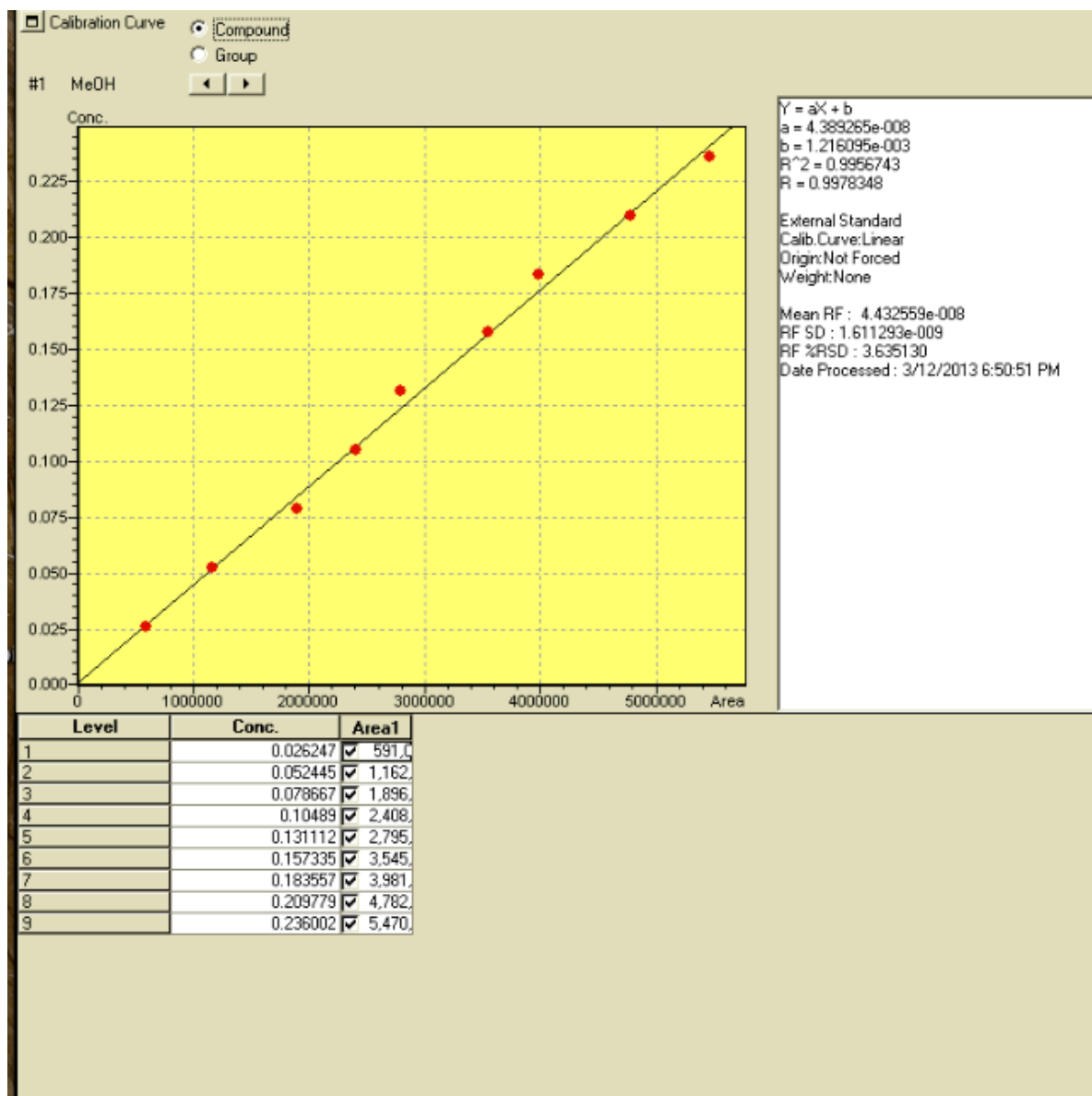
A.1 Diméthyle carbonate



A.2 Méthyle carbamate

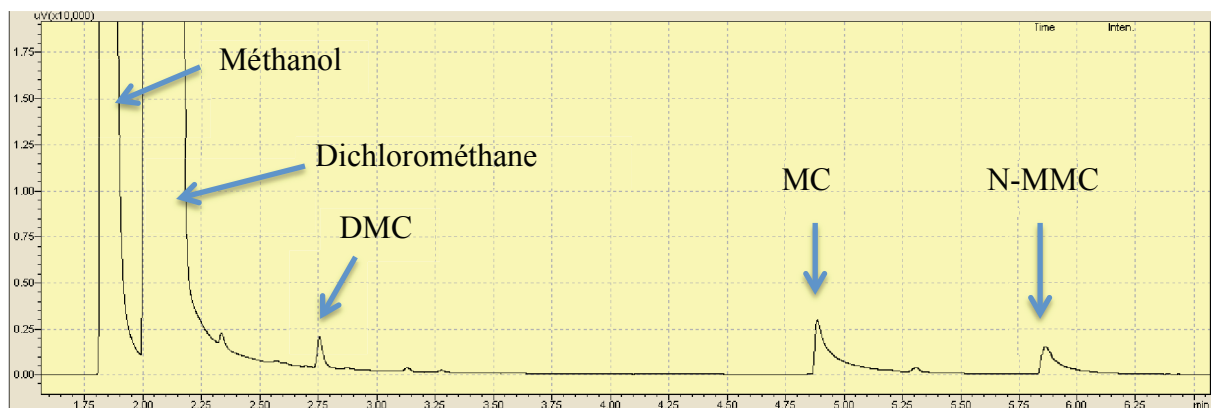


A.3 Méthanol



ANNEXE B :

CHROMATOGRAMME CLASSIQUE



ANNEXE C :

RAPPORT TITRATEUR AUTOMATIQUE

